世界知的所有権機関 際 事 務 局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C10M 129/70 // C10N 40:30

(11) 国際公開番号 A1

WO00/68345

(43) 国際公開日

2000年11月16日(16.11.00)

(21) 国際出願番号

PCT/JP00/02971

(22) 国際出願日

2000年5月10日(10.05.00)

(30) 優先権データ

特願平11/128689

1999年5月10日(10.05.99)

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 新日本理化株式会社

(NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP]

〒612-8224 京都府京都市伏見区葭岛矢倉町13番地 Kyoto, (JP)

(72) 発明者 ; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)

川原康行(KAWAHARA, Yasuyuki)[JP/JP]

〒611-0002 京都府宇治市木幡西浦49番地

リジェール柳田207号 Kyoto, (JP)

高橋孝司(TAKAHASHI, Kouji)[JP/JP]

〒612-8012 京都府京都市伏見区桃山町遠山103番地22号

Kyoto, (JP)

富澤廣隆(TOMIZAWA, Hirotaka)[JP/JP]

〒359-0041 埼玉県所沢市中新井5丁目29番12号 Saitama, (JP)

(74) 代理人

三枝英二,外(SAEGUSA, Eiji et al.)

〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1

北浜TNKビル Osaka, (JP)

(81) 指定国 AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)

添付公開書類

国際調査報告書

LUBRICATING OIL FOR REFRIGERATOR, HYDRAULIC FLUID COMPOSITION FOR REFRIGERATOR AND (54) Title: METHOD FOR LUBRICATION OF REFRIGERATOR

冷凍機用潤滑油、冷凍機用作動流体組成物及び冷凍機の潤滑方法 (54)発明の名称

(57) Abstract

A lubricating oil for a refrigerator, characterized as comprising (a) at least one ester represented by general formula (1) wherein R¹ represents a C_1 to C_{18} linear alkyl or a C_3 to C_{18} branched alkyl, R^2 represents H, a C_1 to C_{18} linear alkyl or a C_3 to C_{18} branched alkyl, with the proviso that the total number of carbons contained in the alkyls represented by R^1 and R^2 is 2 to 18 and that when R^2 is H, R^1 represents a branched alkyl, and R3 represents a C1 to C20 linear alkyl, a C3 to C20 branched alkyl or a C3 to C10 cycloalkyl, and optionally (b) at least one compound selected from the group consisting of an aliphatic polyol ester, a phthalic acid ester, an aliphatic dicarboxylic acid ester, a polyvinyl ether, a hydrocarbon oil and a polyalkylene glycol; a method for lubricating a refrigerator using the lubricating oil; and a hydraulic fluid composition comprising (I) the component (a) or the components (a) and (b), and (II) a coolant.

> FP04 - 0241-OOWD-NM

> > **U4.11.U**9

SEARCH REPORT

本発明は、(a)一般式(1)

$$R^{1}$$
—CH-C—OR 3 (1)

[式中、 R^1 は C_1-C_18 直鎖状アルキル又は C_3-C_18 の分岐鎖状アルキルを表し、 R^2 はH、 C_1-C_18 の直鎖状アルキル又は C_3-C_18 の分岐鎖状アルキルを表す。但し、 R^1 で表されるアルキルの炭素数と R^2 で表されるアルキルの炭素数との合計は $2\sim18$ である。 R^2 がHのとき、 R^1 は分岐鎖状アルキルを表す。 R^3 は C_1-C_20 の直鎖状アルキル、 C_3-C_20 の分岐鎖状アルキル又は C_3-C_10 のシクロアルキルを表す。]

で表されるエステルの少なくとも1種を、必要に応じて(b)脂肪酸ポリオールエステル、フタル酸エステル、脂環族ジカルボン酸エステル、ポリビニルエーテル、炭化水素油及びポリアルキレングリコールからなる群から選択される少なくとも1種と組み合わせて、含有する冷凍機用の潤滑油、該潤滑油を用いた冷凍機の潤滑方法、(I)上記成分(a)又は成分(a)及び(b)と(II)冷媒とを含有する冷凍機用作動流体組成物を提供する。

ı

明細書

冷凍機用潤滑油、冷凍機用作動流体組成物及び冷凍機の潤滑方法

技術分野

5

本発明は、カーエアコン、冷凍冷蔵庫、ルームエアコン或いは産業用大型冷凍機等の圧縮機の潤滑油に関するものであり、加水分解安定性に優れた分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルを含有する、低粘度の冷凍機用潤滑油を提供する10 ものである。

背景技術

エンジン油、ギヤ油、油圧作動油、タービン油などの通常の潤滑油に要求され 5 る性質とは異なり、冷凍機の圧縮機に用いられる潤滑油には、冷凍機が冷媒を使 用していることに起因して、かなり異なる特殊な性能が必要とされる。特に、冷 凍機用潤滑油としてエステルを使用する場合、潤滑性に加えて、冷媒との相溶性、 電気絶縁性、更に、高い加水分解安定性等が要求される。

従来、冷凍機の冷媒としては、分子中に塩素原子を含有するフロン、例えばC FC-11(トリクロロモノフルオロメタン)、CFC-12(ジクロロジフル オロメタン)、HCFC-22(モノクロロジフルオロメタン)等のフロンが使 用されてきた。ところが、これらの揮発物がオゾン層を破壊し、又、地球温暖化 の原因となり、人体や地球環境に様々な悪影響を及ぼすことが徐々に判明するに 伴い、CFCは既に製造禁止となり、HCFCは段階的に数量を減らしていくこ 25 とが国際的な取り決めとなっている。そこで、近年、塩素原子を含有せず、オゾ

ン層を破壊することのない冷媒として、炭化水素、二酸化炭素、アンモニア等の 自然系冷媒及びHFC-134aを代表とする代替フロンに切りかえられつつあ る。

PCT/JP00/02971

従来の塩素含有フロンは、鉱油系潤滑油と相溶性が良好であるため、冷凍機用 潤滑油として鉱油系潤滑油が用いられていた。冷凍機用潤滑油は、圧縮機から吐 出される冷媒と共に冷凍機のシステム内を循環するが、その際に、塩素含有フロ ンと鉱油系潤滑油との相溶性が良好であるため、冷媒と潤滑油の分離が生じるこ とはなかった。

しかし、HFC-134a等の代替フロン(ハイドロフルオロカーボン)は、 10 塩素含有フロンに比べて分子極性がより高いため、鉱油系潤滑油との相溶性が不 良である。冷媒と潤滑油の相溶性が悪い場合、運転中に冷媒と潤滑油の分離が起 こり、圧縮機の潤滑不足から焼き付きを引き起こす原因となる。

そこで、代替フロン用潤滑油として、相溶性の良好なポリグリコール類(ポリアルキレングリコール、ポリエーテル)又はエステル類が使用されるようになってきた。しかし、ポリグリコール類は電気絶縁性に問題があり、カーエアコン圧縮機には使用可能であるが、モーター内蔵型の密閉型冷凍圧縮機には使用不能である。

一方、エステル類は電気絶縁性が高いのでいずれの用途にも使用可能であり、 特にネオペンチルポリオールと一価のカルボン酸のエステル (ポリオールエステ 20 ル)が実用に供されている。

しかし、これらのポリオールエステルであっても直鎖状カルボン酸のエステル は加水分解安定性に難点があり、加水分解により分解するという欠点があるため、 分岐鎖状カルボン酸と直鎖状カルボン酸の混合酸のポリオールエステル又は分岐 鎖状カルボン酸のポリオールエステルが用いられている。それでも加水分解安定 性は充分でなく、冷凍機の組立や補修の際には空気や水分の管理が必要とされる など煩雑な操作が要求されている。そのため、更に加水分解安定性に優れたエステルの開発が切望されている。特に、冷凍機用潤滑油に必要とされる、冷媒との相溶性及び電気絶縁性に優れ、更に、高い加水分解安定性を有するエステルの開発が切望されている。

5 一方、従来からヤシ油脂肪酸メチル、ラウリン酸2-エチルヘキシル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸モノエステルは、金属加工油等の基油として用いられている。しかしながら、これらの脂肪族直鎖状カルボン酸モノエステルは加水分解安定性に乏しく、代替フロンとの相容性も悪く、冷凍機用潤滑油としては適用できなかった。

10 更に、最近では地球温暖化の問題から、温暖化の主要因となっている二酸化炭素の排出量を削減するため、各種冷凍機においても省エネルギー化に対応した高効率機器の開発が進められている。そのような機器ではエネルギーロスを低減するために、使用する部品の材料面からの改善とともに、運転時の摩擦ロスを低減するため潤滑油の低粘度化が必要となってきている。そのような低粘度油として15 は、40℃での動粘度が32mm²/s(VG32)、15mm²/s(VG15)、10mm²/s(VG10)、更にはそれ以下の低粘度特性を有するものまでが必要とされており、低粘度で加水分解安定性に優れたエステルの要望が高まっている。

発明の開示

20

このような状況の中で、本発明の目的は、上記従来の問題点を解消する冷凍機 用潤滑油を提供することにある。特に本発明の目的は、加水分解安定性に優れか つ低粘度の冷凍機用潤滑油を提供することにある。

25 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、特定の脂肪族飽和分岐

鎖状カルボン酸と特定の一価アルコールとをエステル化して得られる脂肪族分岐 鎖状カルボン酸モノアルキルエステルが、加水分解安定性、電気絶縁性及び冷媒 相溶性に優れていることを見い出すと共に、冷凍機用潤滑油の低粘度化を図れる ことをも見いだし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

5 すなわち、本発明の冷凍機用潤滑油は、一般式(1)

$$R^{1}$$
—CH-C—OR³ (1)

- 15 [式中、R¹は炭素数1~18の直鎖状アルキル基又は炭素数3~18の分岐鎖状のアルキル基を表し、R²は水素原子、炭素数1~18の直鎖状アルキル基又は炭素数3~18の分岐鎖状アルキル基を表す。但し、R¹で表されるアルキル基の炭素数とR²で表されるアルキル基の炭素数との合計は2~18であり、また、R²が水素原子のとき、R¹は分岐鎖状のアルキル基を表す。R³は炭素数
- 20 1~20の直鎖状アルキル基、炭素数3~20の分岐鎖状アルキル基又は炭素数3~10のシクロアルキル基を表す。]

で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも1種を含有するものである。

25 更に、上記一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキ

ルエステルの少なくとも 1 種(I)は、従来の冷凍機用潤滑油(II)、例えば、脂肪酸ポリオールエステル、フタル酸エステル、脂環族ジカルボン酸エステル、ポリビニルエーテル、炭化水素油、ポリアルキレングリコール等と併用した場合も優れた効果を奏し、例えば、成分(I)と(II)との併用系の潤滑油において加水分解安定性が良好である点、成分(I)と(II)との併用系の潤滑油において低粘度化が可能である点等において優れていることが見出された。

従って、本発明は、a)上記一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも1種と

- b)i)脂肪酸ポリオールエステル、
- 10 ii)フタル酸エステル、
 - iii)脂環族ジカルボン酸エステル、
 - iv)ポリビニルエーテル、
 - v)炭化水素油及び
 - vi)ポリアルキレングリコール
- 15 からなる群から選択される少なくとも1種

との混合物であって、成分a): 成分b)の比が重量比で 0. 5:99.5~99.5
5:0.5である混合物を含有することを特徴とする冷凍機用潤滑油を提供するものでもある。

- 20 また、本発明の冷凍機用潤滑油、特にその成分である上記一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも1種は、冷媒、特にハイドロフルオロカーボン系冷媒との相溶性が良好であり、該エステルの少なくとも1種と、冷媒、特にハイドロフルオロカーボン系冷媒との混合物は、冷凍機の作動流体としても機能することが見出された。
- 25 よって、本発明は、(I)上記本発明の上記一般式(1)で表される脂肪族飽和分

岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも1種と、(II)冷媒(特にハイドロフルオロカーボン系冷媒の少なくとも1種)とを含有する冷凍機用作動流体組成物を提供するものでもある。

5 また、本発明は、

10

- (I) a)上記一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも1種、及び
 - b)i)脂肪酸ポリオールエステル、ii)フタル酸エステル、iii)脂環族ジカルボン酸エステル、iv)ポリビニルエーテル及び v)炭化水素油及びvi)ポリアルキレングリコールの群から選択される少なくとも1種、並びに
- (II)冷媒(特にハイドロフルオロカーボン系冷媒の少なくとも1種) を含有する冷凍機用作動流体組成物を提供するものでもある。

更に、本発明は、上記本発明の冷凍機用潤滑油を用いることを特徴とする冷凍 15 機の潤滑方法、特に、少なくとも1種のハイドロフルオロカーボン系冷媒を用い る冷凍機の潤滑方法を提供するものでもある。

更に、本発明は、冷凍機潤滑油としての、冷媒(特に、少なくとも1種のハイ ドロフルオロカーボン系冷媒)を用いる冷凍機用潤滑油としての、上記一般式

- (1) で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの使用を 20 提供するものでもある。
 - 同様に、本発明は、冷凍機用潤滑油としての、冷媒(特に、少なくとも1種の ハイドロフルオロカーボン系冷媒)を用いる冷凍機用の潤滑油としての、
- a)一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステ ルの少なくとも1種、及び

b)i)脂肪酸ポリオールエステル、ii)フタル酸エステル、iii)脂環族ジカルボン酸エステル、iv)ポリビニルエーテル、v)炭化水素油及びvi)ポリアルキレングリコールからなる群から選択される少なくとも1種を含む混合物の使用を提供する。

5

図面の簡単な説明

図1は、本発明で用いる冷凍機の模式図である。

10

発明の詳細な記載

以下、本発明の冷凍機用潤滑油(以下、「冷凍機油」という。)の成分について、詳述する。

15

一般式(1)で表される脂肪族 飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステル

本発明の脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルは、前記一般式(1)で表される。

20 一般式(1)において、R¹で表されるアルキル基の炭素数とR²で表される アルキル基の炭素数との合計は2~13であるのが好ましく、その場合、R³は、 炭素数3~12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であるのが好ましい。

また、一般式(1)において、 R^1 及び R^2 が、炭素数 $1\sim1$ 7の直鎖状アルキル基又は炭素数 $3\sim1$ 8の分岐鎖状アルキル基であるエステルも好ましい。

25 特に、R1及びR2の一方が炭素数1~5の直鎖状アルキル基又は炭素数3~

PCT/JP00/02971 WO 00/68345

8

5の分岐鎖状アルキル基であり、 R^1 及び R^2 の他方が炭素数 $1\sim17$ (特に $1\sim9$)の直鎖状アルキル基又は炭素数 $3\sim17$ (特に $3\sim9$)の分岐鎖状アルキル基である一般式(1)で表されるエステルも好ましい。

本発明に係る一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステル(以下、「本エステル」という。)は、各種の方法により製造することができ、例えば、対応するカルボン酸と対応するアルコールとのエステル化(脱水縮合反応)、対応するカルボン酸のハライドと対応するアルコールとの脱ハロゲン化水素反応、エステル交換反応等により製造できる。

又、本エステルは、相当する脂肪族不飽和分岐鎖状カルボン酸のアルキルエス 10 テル、脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸のアルケニルエステル又は脂肪族不飽和分 岐鎖状カルボン酸のアルキルエステル若しくはアルケニルエステルを水添することによっても製造することができる。

一般的には、本エステルは、対応するカルボン酸と対応するアルコールとのエステル化により製造される。より詳しくは、一般式(2)

15

20

$$R^{1}$$
—CH-C—OH (2)

[式中、 R^1 及び R^2 は、前記に同じである。]

で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸と一般式(3)

 $R^3 - OH$ (3)

[式中、R³は前記に同じである。]

で表される1価のアルコールとを、公知の方法により、好ましくは窒素等の不活 性化ガス雰囲気下において、エステル化触媒の存在下又は無触媒下で加熱撹拌し ながらエステル化することにより調製される。

本発明において、R¹及びR²は、一般式(2)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸由来の基であり、R¹は、炭素数 $1\sim18$ の直鎖状アルキル基又は炭素数 $3\sim18$ の分岐鎖状のアルキル基を表し、R²は、水素原子、炭素数 $1\sim18$ の直鎖状アルキル基又は炭素数 $3\sim18$ の分岐鎖状アルキル基を表す。但し、R¹で表されるアルキル基の炭素数及びR²で表されるアルキル基の炭素数の合計は、 $2\sim18$ である。

一般式(2)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸

一般式(2)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸としては、イソプタン酸(2-メチルプロパン酸)、2-メチルプタン酸、3-メチルブタン酸、イソヘキサン酸、2-エチルブタン酸、2,3-ジメチルプタン酸、2-メチルペンタン酸、イソヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2,4-ジメチルペンタン酸、3-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、イソカタン酸、3-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、2-プロピルペンタン酸、イソノナン酸、2-メチルカクタン酸、2-エチルヘプタン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、イソデカン酸、2-エチルオクタン酸、2-メチルノナン酸、イソウンデカン酸、イソデカン酸、イソトリデカン酸、イソテトラデカン酸、2-ペンチルノナン酸、イソペンタデカン酸、イソヘキサデカン酸、
 25 2-ヘキシルデカン酸、イソヘプタデカン酸、イソオクタデカン酸、イソノナデ

カン酸、イソイコサン酸が例示される。

好ましくは、炭素数4~15の分岐鎖状カルボン酸であるイソブタン酸、2~メチルブタン酸、3~メチルブタン酸、イソヘキサン酸、2~エチルブタン酸、2・メチルペンタン酸、イソヘプタン酸、2~メチルペンタン酸、2・メチルペンタン酸、3~メチルペナン酸、2~エチルペンタン酸、2・4~ジメチルペンタン酸、3~メチルヘキサン酸、5~メチルヘキサン酸、イソオクタン酸、2~エチルヘキサン酸、2~メチルヘキサン酸、2~メチルペプタン酸、2~プロピルペンタン酸、イソノナン酸、2~メチルオクタン酸、2~エチルヘプタン酸、3・5・5~トリメチルヘキサン酸、イソデカン酸、2~エチルオクタン酸、2~メチルノナン酸、イソウンデカン酸、イソデカン酸、イソウンデカン酸、イソデカン酸、イソテトラデカン酸、2~ペンチルノナン酸、イソペンタデカン酸が推奨される。

更に、一般式(2)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸として、セカノイックC8酸(エクソン化学株式会社製品)、セカノイックC10酸(エクソン化学株式会社製品)、セカノイックC13酸(エクソン化学株式会社製品)等の 15 脂肪酸の混合物を使用してもよい。

一般式(2)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸は、上記カルボン酸を 単独で用いることが可能であり、又、2種以上の酸を用いることも可能である。

なかでも、より大きな加水分解安定性及び冷媒相溶性を併せ持ったエステルを得るためには、カルボキシル基の α 位に2つのアルキル基を有する脂肪族飽和分 岐鎖状カルボン酸、すなわち、 R^1 及び R^2 が、炭素数 $1\sim1$ 7の直鎖状アルキル基若しくは炭素数 $3\sim1$ 7の分岐鎖状アルキル基である分岐鎖状カルボン酸を

用いることが望ましい。 特に、R¹及びR²の一方が、炭素数 $1\sim5$ の直鎖状アルキル基又は炭素数 $3\sim5$ の分岐鎖状アルキル基であり、R¹及びR²の他方が炭素数 $1\sim1$ 7、特に $1\sim9$ の直鎖状アルキル基若しくは炭素数 $3\sim1$ 7、特に $3\sim9$ の分岐鎖状アル キル基である分岐鎖状カルボン酸を用いることがより望ましい。

具体的には、イソブタン酸、2-メチルブタン酸、2-エチルブタン酸、2,3-ジメチルブタン酸、2-メチルペンタン酸、2-メチルヘキサン酸、2-エチルペンタン酸、2,4-ジメチルペンタン酸、及び2-エチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、2-プロピルペンタン酸、2-エチルオクタン酸、2-メチルノナン酸、2-ペンチルノナン酸等がより好ましく、金属に対する腐食性が小さい点から、特に、2-エチルヘキサン酸が推奨される。

一般式(3)で表される1価アルコー<u>ル</u>

10 一方、本発明においてR³は、一般式(3)で表される1価アルコール由来の基であり、炭素数1~20(特に3~12)の直鎖状のアルキル基、炭素数3~20(特に3~12)の分岐鎖状のアルキル基、又は炭素数3~10(特に6~8)のシクロアルキル基が例示される。

具体的なR³としては、イソプロピル基、イソブチル基、secープチル基、

- 15 tertーブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、イソヘプチル基、2-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、イソオクチル基、イソノニル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、2,6-ジメチル-4-ヘプチル基、イソデシル基、イソウンデシル基、イソドデシル基、イソトリデシル基、イソテトラデシル基、イソペンタデシル基、
- 20 イソヘキサデシル基、イソヘプタデシル基、イソオクタデシル基、イソノナデシル基、イソイコシル基、メチル基、エチル基、nープロピル基、nープチル基、nーペンチル基、nーヘキシル基、nーヘプチル基、nーオクチル基、nーノニル基、nーデシル基、nーウンデシル基、nードデシル基、nートリデシル基、nーテトラデシル基、nーペンタデシル基、nーヘキサデシル基、nーヘプタデシル基、nーオクタデシル基、nーノナデシル基、nーイコシル基、シクロヘキ

シル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基等が例示される。特に好ましくは、R³は、炭素数3~12の直鎖状又は分岐状の(特に分岐状の)アルキル基又は炭素数6~8のシクロアルキル基(特に、炭素数3~12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基)、例えば、イソブチル基、secーブチル基、シクロヘキシル基、n-ヘプチル基、イソヘプチル基、2-エチルヘキシル基、1-メチルヘプチル基、イソオクチル基、イソノニル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、2,6-ジメチルー4-ヘプチル基、イソデシル基、イソウンデシル基が推奨される。

一般式(3)で表される1価アルコールとしては、炭素数1~20の直鎖状ア 10 ルコール、炭素数3~20の分岐鎖状アルコール、及び炭素数3~10のシクロ アルコールが例示される。

具体的な直鎖状アルコールとしては、メタノール、エタノール、nープロパノール、nーブタノール、nーペンタノール、nーヘキサノール、nーヘプタノール、nーオクタノール、nーナノール、nーテカノール、nーウンデカノール、nードデカノール、nートリデカノール、nーテトラデカノール、nーペンタデカノール、nーヘキサデカノール、nーオクタデカノール、nーノナデカノール、nーイコサノールが例示される。

具体的な分岐鎖状アルコールとしては、イソプロパノール、イソプタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、イソペンタノール、イソヘキサノ つル、イソヘプタノール、2ーメチルヘキサノール、2ーエチルヘキサノール、1ーメチルヘプタノール、2ーメチルヘプタノール、イソオクタノール、イソノナノール、3,5,5ートリメチルヘキサノール、2,6ージメチルー4ーヘプタノール、イソデカノール、イソデカノール、イソドデカノール、イソトリデカノール、イソデカノール、イソテトラデカノール、イソペンタデカノール、イソヘキサデカノフトル、イソオクタデカノール、イソノナデカノール、イソイコサノール等が例示 コール、イソオクタデカノール、イソノナデカノール、イソイコサノール等が例示

される。

又、具体的なシクロアルコールとしては、シクロヘキサノール、メチルシクロ ヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール等が例示される。

上記アルコールの中でも、より優れた潤滑性を有する点で直鎖状アルコール若しくはシクロアルコールが望ましく、特に炭素数3~12の直鎖状アルコール及び炭素数6~8のシクロアルコール、例えば、n-プロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、シクロヘキサノールが好ましい。

10 一方、より優れた冷媒相溶性若しくは加水分解安定性を有する点で分岐鎖状アルコールが好ましく、特に炭素数3~12の分岐鎖状アルコール、例えば、イソプロパノール、イソプタノール、secーブタノール、イソヘプタノール、2・エチルヘキサノール、1ーメチルヘプタノール、イソオクタノール、イソノナノール、3,5,5ートリメチルヘキサノール、2,6ージメチルー4ーヘプタノ15 ール、イソデカノール、イソウンデカノールが好ましい。

更に、潤滑性、冷媒相溶性、加水分解安定性、電気絶縁性等の冷凍機油に要求される物性のバランスを考慮すると、一般式(3)で表されるアルコールとしては、炭素数3~12の直鎖状又は分岐状の(特に分岐状の)アルコール又は炭素数6~8のシクロアルコール、例えば、イソプロパノール、イソブタノール、s

- 一般式(3)で表されるアルコールは、各々を単独でエステル化反応に供する 25 ことが可能であり、又、2種以上のアルコールを混合して用いることも可能であ

る。

アルコールを混合して用いる場合の組み合わせとしては、具体的には、イソブタノール/2-エチルヘキサノール、イソブタノール/n-オクタノール、イソブタノール/イソナノノール、イソブタノール/3,5,5-トリメチルヘキサノール、イソブタノール/イソテカノール、イソブタノール/n-デカノール、イソブタノール/n-デカノール、イソブタノール/n-ヴンデカノール、イソブタノール/n-デカノール、2-エチルヘキサノール/n-オクタノール、2-エチルヘキサノール/3,5,5-トリメチルヘキサノール、2-エチルヘキサノール/3,5,5-トリメチルヘキサノール、2-エチルヘキサノール/イソデカノール、

- 10 2-エチルヘキサノール/n-デカノール、2-エチルヘキサノール/n-ウン デカノール、2-エチルヘキサノール/イソウンデカノール、2-エチルヘキサ ノール/n-ドデカノール、n-オクタノール/イソナノノール、n-オクタノ ール/3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、n-オクタノール/イソデカノー ル、n-オクタノール/n-デカノール、n-オクタノール/n-ウンデカノー
- 15 ル、n-オクタノール/イソウンデカノール、n-オクタノール/n-ドデカノール、イソナノノール/3,5,5-トリメチルへキサノール、イソノナノール/イソデカノール、イソノナノール/n-デカノール、イソノナノール/n-ウンデカノール、イソノナノール/n-ド
 デカノール、3,5,5-トリメチルへキサノール/イソデカノール、3,5,
- 20 5-トリメチルヘキサノール/n-デカノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール/n-ウンデカノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール/イソウンデカノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール/n-ドデカノールなどが好ましい。

2種以上のアルコール、特に2種のアルコールを混合して用いる場合、そのモ 25 ル比率として95:5~5:95、好ましくは90:10~10:90、更に好 ましくは70:30~30:70が挙げられる。

特に、冷媒相溶性、加水分解安定性及び潤滑性のバランスを重視する場合は、 直鎖状のアルコールと分岐鎖状のアルコールとを併用することがより好ましい。

直鎖状のアルコールと分岐鎖状のアルコールとを併用する場合、更に冷媒相溶 性及び加水分解安定性に優れる点で、炭素数12~20の直鎖状のアルコールの 含有量が全アルコール中の5~50モル%であることが推奨される。

エステル化

エステル化反応を行うに際し、各々の原料の使用量としては、例えば、一般式 10 (2)で表されるカルボン酸1当量に対して一般式(3)で表されるアルコール を1~1.5当量、好ましくは1.05当量~1.2当量程度用いる。

更に、一般式(2)で表されるカルボン酸又は一般式(3)で表されるアルコールの代わりに当該カルボン酸の低級アルコールエステルおよび/又は当該アルコールの酢酸エステル、プロピオン酸エステル等の一般式(3)で表されるアルコールの炭素数1~4の低級アルカン酸エステルを用いて、エステル交換反応により本エステルを得ることも可能である。

又、エステル化反応に用いる酸成分及びアルコール成分ともに、不純物をできるだけ含まないものを原料として用いることが好ましい。不純物としては、金属化合物、ヘテロ原子含有化合物(硫黄含有化合物、窒素含有化合物、リン含有化 合物など)、含酸素有機化合物(過酸化物、カルボニル化合物など)が挙げられる。

エステル化触媒としては、ルイス酸類、アルカリ金属類、スルホン酸類等が例示され、具体的には、ルイス酸として、アルミニウム誘導体、スズ誘導体、チタン誘導体が例示され、アルカリ金属類としてナトリウムアルコキシド、カリウム アルコキシド等が例示され、更に、スルホン酸類としてパラトルエンスルホン酸、

メタンスルホン酸、硫酸等が例示される。又、酸性イオン交換樹脂等も使用することができる。その中でも炭素数3~8のテトラアルキルチタネート、酸化チタン、炭素数1~4のナトリウムアルコキシド、水酸化ナトリウム、炭素数3~12の脂肪酸スズ、酸化スズが好ましい。その使用量は、例えば、一般式(2)で表されるカルボン酸及び一般式(3)で表されるアルコールの総重量に対して0.05重量%~1重量%程度である。

エステル化温度としては、100℃~230℃が例示され、通常、3時間~3 0時間で反応は完結する。

エステル化においては、反応により生成する水の留出を促進するために、ベン 10 ゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサンなどの水同伴剤を使用することが可能である。

又、エステル化反応時に原料、生成エステル及び有機溶媒(水同伴剤)の酸化 劣化により酸化物、過酸化物、カルボニル化合物などの含酸素有機化合物を生成 すると吸水性、加水分解安定性、電気絶縁性に悪影響を与えるため、系内を窒素 ガスなどの不活性ガス雰囲気下又は不活性ガス気流下で反応を行うことが望まし い。

エステル化反応終了後、過剰の原料を減圧下又は常圧下にて留去する。引き続き、慣用の精製方法、例えば、液液抽出、減圧蒸留、活性炭処理等の吸着精製等により、生成エステルを精製することができる。

20 得られるエステルには製造方法により各種の不純物が混在している場合がある。 そのような不純物としては酸性化合物、金属化合物(有機金属化合物、無機金属 化合物)、ヘテロ原子含有化合物(硫黄含有化合物、窒素含有化合物、リン含有 化合物など)、含酸素有機化合物(過酸化物、カルボニル化合物など)が挙げら れる。これらの不純物は、加水分解安定性、電気絶縁性、熱安定性の不良を招く 25 ほか、金属部分の腐食やスラッジの発生を引き起こす原因となる。

酸性化合物の除去方法としては、未反応原料酸の蒸留による分離、アルカリに よる十分な中和処理と十分な水洗、若しくは酸除去効果のある吸着剤での精製処 理等が挙げられる。金属化合物の除去方法としては、金属触媒に対しては、必要 に応じて加水分解を施した後に濾過除去をすること、及び、更に金属除去効果の ある吸着剤で精製処理をすることなどが挙げられる。また、中和処理時に用いた アルカリ金属に対しては、十分な水洗による除去、及び、更に金属除去効果のあ る吸着剤で精製処理をすることなどが挙げられる。ヘテロ原子化合物の除去方法 としては、硫黄系、リン系の触媒に対し、アルカリによる十分な中和処理と水洗、 及び、ヘテロ原子除去効果のある吸着剤での精製処理等が挙げられる。過酸化物、 10 カルボニル化合物の除去方法としては、水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミ ニウムリチウムなどの金属水素化物による還元処理などが挙げられる。

精製時に用いられる具体的な吸着剤としては、天然若しくは合成の吸着剤が挙 げられ、具体的には、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、シリカアルミナ、活 性白土、ゼオライト、マグネシア、カルシア、珪藻土、ハイドロタルサイトのほ 15 か、非スルホン酸系のイオン交換樹脂、合成ハイドロタルサイトなどの合成吸着 剤が例示される。使用量は、吸着剤の種類によっても異なるが、通常、エステル の理論収量に対し、0.01~5重量%、好ましくは、0.05~5重量%が推 奨される。

特に、室温~110℃の温度で、好ましくは室温~90℃の温度で、活性炭、 20 活性アルミナ、シリカゲル、活性白土、ゼオライト、ハイドロタルサイト、非ス ルホン酸系のイオン交換樹脂、合成ハイドロタルサイトの群から選択される1種 若しくは2種以上の吸着剤を用いて精製したエステルは、下記の(a)~(h)の物性 を有し、冷凍機用潤滑油として特に好適である。

(a)本エステルは、その全酸価が0. 1 mgKOH/g以下、好ましくは0. 05 mgK 25 OH/g以下、更に好ましくは O. 0 3 mgKOH/g 以下であることが推奨される。全酸

- 価が 0. 1 mgKOH/g以下であれば、良好な加水分解安定性が得られ易く、金属に対する腐食性がより小さくなる傾向が認められる。
- (b)本エステルにおいては、JIS-K-2272に定義される灰分又は硫酸灰分が、30ppm以下、好ましくは<math>10ppm以下、更に好ましくは5ppm以下であることが推奨される。上記灰分又は硫酸灰分が30ppm以下であれば、良好な加水分解安定性、熱安定性が得られ易い。
 - (c)本エステルにおいては、その硫黄含量が50ppm以下、好ましくは30ppm以下、更に好ましくは10ppm以下であることが推奨される。硫黄含量が50ppm以下であれば、良好な加水分解安定性、熱安定性が得られ易い。
- 10 (d)本エステルにおいては、そのリン含量が50ppm以下、好ましくは30ppm以下、更に好ましくは10ppm以下であることが推奨される。リン含量が50ppm以下であれば、良好な加水分解安定性、熱安定性が得られ易い。
- (e)本エステルにおいては、その水酸基価が5mgKOH/g以下、好ましくは3mgKOH/g以下であることが推奨される。水酸基価が5mgKOH/g以下であれば、エステル 0吸湿性が少なくなり、良好な加水分解安定性、電気絶縁性が得られやすい。
 - (f)本エステルにおいては、その過酸化物価が1.0 meq/kg以下、好ましくは0.5 meq/kg以下であることが推奨される。過酸化物価が1.0 meq/kg以下であれば、良好な熱安定性が得られ易い。
- (g)本エステルにおいては、そのカルボニル価が5.0以下、好ましくは3.0 20 以下、更に好ましくは1.0以下であることが推奨される。カルボニル価が5. 0以下であると、良好な熱安定性が得られ易い。
 - (h)本エステルにおいては、その色相がハーゼン色数で100以下、好ましくは 50以下、更に好ましくは30以下であることが推奨される。色数が100以下 であると、良好な熱安定性が得られ易い。

本エステル

上記方法で得られる本エステルとして具体的には、イソブタン酸イソプロピル、 イソブタン酸イソブチル、イソブタン酸(sec-ブチル)、イソブタン酸イソ ペンチル、イソブタン酸シクロヘキシル、イソブタン酸イソヘプチル、イソブタ ン酸(2-エチルヘキシル)、イソブタン酸(1-メチルヘプチル)、イソブタ 5 ン酸イソオクチル、イソブタン酸イソノニル、イソブタン酸(3、5、5-トリ メチルヘキシル)、イソブタン酸(2、6-ジメチル-4-ヘプチル)、イソブ タン酸イソデシル、イソブタン酸イソウンデシル、イソブタン酸(n-プロピ ル)、イソプタン酸(n-ブチル)、イソプタン酸(n-ペンチル)、イソブタ 10 ン酸(n-ヘキシル)、イソブタン酸(n-ヘプチル)、イソブタン酸(n-オ - クチル)、イソブタン酸(n – ノニル)、イソプタン酸(n – デシル)、イソブ タン酸 (n-ウンデシル)、イソブタン酸 (n-ドデシル)、2-メチルブタン 酸イソプロピル、2-メチルブタン酸イソブチル、2-メチルブタン酸(sec ーブチル)、2-メチルブタン酸イソペンチル、2-メチルブタン酸シクロヘキ 15 シル、2-メチルブタン酸イソヘプチル、2-メチルブタン酸(2-エチルヘキ シル)、2-メチルブタン酸(1-メチルヘプチル)、2-メチルブタン酸イソ オクチル、2-メチルブタン酸イソノニル、2-メチルブタン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)、2-メチルプタン酸(2,6-ジメチル-4-ヘプチ ル)、2-メチルブタン酸イソデシル、2-メチルブタン酸イソウンデシル、2 20 -メチルプタン酸(n-プロピル)、2-メチルプタン酸(n-プチル)、2-メチルブタン酸 (n-ペンチル)、2-メチルブタン酸 (n-ヘキシル)、2-メチルブタン酸 (n-ヘプチル)、2-メチルブタン酸 (n-オクチル)、2-メチルブタン酸(n – ノニル)、2-メチルブタン酸(n – デシル)、2-メチ ルブタン酸 (n-ウンデシル)、2-メチルブタン酸 (n-ドデシル)、2-エ 25 チルブタン酸イソプロピル、2-エチルブタン酸イソブチル、2-エチルブタン

酸(sec-ブチル)、2-エチルブタン酸イソペンチル、2-エチルブタン酸 シクロヘキシル、2-エチルブタン酸イソヘプチル、2-エチルブタン酸(2-エチルヘキシル)、2-エチルブタン酸(1-メチルヘプチル)、2-エチルブ タン酸イソオクチル、2-エチルブタン酸イソノニル、2-エチルブタン酸(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、2-エチルブタン酸(2, 6-ジメチルー4-ヘプチル)、2-エチルブタン酸イソデシル、2-エチルブタン酸イソウンデシ ル、2-エチルブタン酸(n-プロピル)、2-エチルブタン酸(n-ブチル)、 2-エチルブタン酸(n-ペンチル)、2-エチルブタン酸(n-ヘキシル)、 2-エチルブタン酸(n-ヘプチル)、2-エチルブタン酸(n-オクチル)、 10 2-エチルブタン酸 (n-/ニル)、2-エチルブタン酸 (n-デシル)、2-エチルブタン酸(n-ウンデシル)、2-エチルブタン酸(n-ドデシル)、2, 3-ジメチルブタン酸イソプロピル、2,3-ジメチルブタン酸イソブチル、2, 3-ジメチルブタン酸(sec-ブチル)、2,3-ジメチルブタン酸イソペン チル、2、3-ジメチルブタン酸シクロヘキシル、2、3-ジメチルブタン酸イ 15 ソヘプチル、2, 3-ジメチルブタン酸(2-エチルヘキシル)、2, 3-ジメ チルブタン酸(1-メチルヘプチル)、2,3-ジメチルブタン酸イソオクチル、 2, 3-ジメチルブタン酸イソノニル、2, 3-ジメチルブタン酸(3, 5, 5 ートリメチルヘキシル)、2、3-ジメチルブタン酸(2、6-ジメチルー4-ヘプチル)、2,3-ジメチルブタン酸イソデシル、2,3-ジメチルブタン酸 20 イソウンデシル、2, 3-ジメチルプタン酸(n-プロピル)、2, 3-ジメチ ルプタン酸 (n-プチル)、2、3-ジメチルプタン酸 (n-ペンチル)、2、 3-ジメチルブタン酸(n-ヘキシル)、2,3-ジメチルブタン酸(n-ヘプ チル)、2、3-ジメチルブタン酸(n-オクチル)、2、3-ジメチルブタン 酸 (n-/ニル)、2、3-ジメチルブタン酸 (n-デシル)、2、3-ジメチ 25 ルプタン酸 (n-ウンデシル)、2、3-ジメチルプタン酸 (n-ドデシル)、

2-メチルペンタン酸イソプロピル、2-メチルペンタン酸イソブチル、2-メ チルペンタン酸(sec-ブチル)、2-メチルペンタン酸イソペンチル、2-メチルペンタン酸シクロヘキシル、2-メチルペンタン酸イソヘプチル、2-メ チルペンタン酸(2-エチルヘキシル)、2-メチルペンタン酸(1-メチルヘ プチル)、2-メチルペンタン酸イソオクチル、2-メチルペンタン酸イソノニ ル、2-メチルペンタン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)、2-メチルペ ンタン酸(2,6-ジメチル-4-ヘプチル)、2-メチルペンタン酸イソデシ ル、2-メチルペンタン酸イソウンデシル、2-メチルペンタン酸(n-プロピ ル)、2-メチルペンタン酸(n-ブチル)、2-メチルペンタン酸(n-ペン 10 チル)、2-メチルペンタン酸(n-ヘキシル)、2-メチルペンタン酸(n---ヘプチル)、2-メチルペンタン酸(n-オクチル)、2-メチルペンタン酸 (n-/ニル)、2-メチルペンタン酸(n-デシル)、2-メチルペンタン酸 (n-ウンデシル)、2-メチルペンタン酸(n-ドデシル)、2-メチルヘキ サン酸イソプロピル、2-メチルヘキサン酸イソブチル、2-メチルヘキサン酸 (sec-ブチル)、2-メチルヘキサン酸イソペンチル、2-メチルヘキサン 15 酸シクロヘキシル、2-メチルヘキサン酸イソヘプチル、2-メチルヘキサン酸 (2-エチルヘキシル)、2-メチルヘキサン酸(1-メチルヘプチル)、2-メチルヘキサン酸イソオクチル、2-メチルヘキサン酸イソノニル、2-メチル ヘキサン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)、2-メチルヘキサン酸(2, 20 6-ジメチル-4-ヘプチル)、2-メチルヘキサン酸イソデシル、2-メチル ヘキサン酸イソウンデシル、2-メチルヘキサン酸(n-プロピル)、2-メチ ルヘキサン酸 (n-ブチル)、2-メチルヘキサン酸 (n-ペンチル)、2-メ チルヘキサン酸 (n-ヘキシル)、2-メチルヘキサン酸 (n-ヘプチル)、2 -メチルヘキサン酸(n-オクチル)、2-メチルヘキサン酸(n-ノニル)、 25 2-メチルヘキサン酸 (n-デシル)、2-メチルヘキサン酸 (n-ウンデシ

ル)、2-メチルヘキサン酸(n-ドデシル)、2-エチルペンタン酸イソプロ ピル、2-エチルペンタン酸イソブチル、2-エチルペンタン酸(sec-ブチ ル)、2-エチルペンタン酸イソペンチル、2-エチルペンタン酸シクロヘキシ ル、2-エチルペンタン酸イソヘプチル、2-エチルペンタン酸(2-エチルヘ 5 キシル)、2-エチルペンタン酸(1-メチルヘプチル)、2-エチルペンタン 酸イソオクチル、2-エチルペンタン酸イソノニル、2-エチルペンタン酸(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、2-エチルペンタン酸(2, 6-ジメチル-4 -ヘプチル)、2-エチルペンタン酸イソデシル、2-エチルペンタン酸イソウ ンデシル、2-エチルペンタン酸(n-プロピル)、2-エチルペンタン酸(n 10 -ブチル)、2-エチルペンタン酸 (n-ペンチル)、2-エチルペンタン酸 (n-ヘキシル)、2-エチルペンタン酸(n-ヘプチル)、2-エチルペンタ ン酸 (n-オクチル)、2-エチルペンタン酸 (n-ノニル)、2-エチルペン タン酸(n-デシル)、2-エチルペンタン酸(n-ウンデシル)、2-エチル ペンタン酸(n-ドデシル)、2,4-ジメチルペンタン酸イソプロピル、2, 15 4-ジメチルペンタン酸イソブチル、2,4-ジメチルペンタン酸(sec-ブ チル)、2,4-ジメチルペンタン酸イソペンチル、2,4-ジメチルペンタン 酸シクロヘキシル、2, 4-ジメチルペンタン酸イソヘプチル、2, 4-ジメチ ルペンタン酸(2-エチルヘキシル)、2-エチルペンタン酸(1-メチルヘプ

チル)、2、4-ジメチルペンタン酸イソオクチル、2、4-ジメチルペンタン 酸イソノニル、2、4-ジメチルペンタン酸(3、5、5-トリメチルヘキシル)、2、4-ジメチルペンタン酸(2、6-ジメチルー4-ヘプチル)、2、4-ジメチルペンタン酸イソデシル、2、4-ジメチルペンタン酸イソデシル、2、4-ジメチルペンタン酸(n-プロピル)、2、4-ジメチルペンタン酸(n-プロピル)、2、4-ジメチルペンタン酸(n-

ル)、2,4-ジメチルペンタン酸(n-オクチル)、2,4-ジメチルペンタ ン酸 (n-ノニル)、2,4-ジメチルペンタン酸(n-デシル)、2,4-ジ メチルペンタン酸 (n-ウンデシル)、2,4-ジメチルペンタン酸(n-ドデ シル)、2-エチルヘキサン酸イソプロピル、2-エチルヘキサン酸イソブチル、 2-エチルヘキサン酸 (sec-ブチル)、2-エチルヘキサン酸イソペンチル、 2-エチルヘキサン酸シクロヘキシル、2-エチルヘキサン酸イソヘプチル、2 -エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)、2-エチルヘキサン酸(1-メチ ルヘプチル)、2-エチルヘキサン酸イソオクチル、2-エチルヘキサン酸イソ ノニル、2-エチルヘキサン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)、2-エチ 10 ルヘキサン酸(2,6-ジメチル-4-ヘプチル)、2-エチルヘキサン酸イソ デシル、2-エチルヘキサン酸イソウンデシル、2-エチルヘキサン酸(n-プ ロピル)、2-エチルヘキサン酸(n-ブチル)、2-エチルヘキサン酸(n-ペンチル)、2-エチルヘキサン酸(n-ヘキシル)、2-エチルヘキサン酸 (n-ヘプチル)、2-エチルヘキサン酸(n-オクチル)、2-エチルヘキサ 15 ン酸 (n-/ニル)、2-エチルヘキサン酸 (n-デシル)、2-エチルヘキサ ン酸(n-ウンデシル)、2-エチルヘキサン酸(n-ドデシル)、2-メチル ヘプタン酸イソプロピル、2-メチルヘプタン酸イソブチル、2-メチルヘプタ ン酸(secープチル)、2-メチルヘプタン酸イソペンチル、2-メチルヘプ タン酸シクロヘキシル、2-メチルヘプタン酸イソヘプチル、2-メチルヘプタ 20 ン酸(2-エチルヘキシル)、2-メチルヘプタン酸(1-メチルヘプチル)、 2-メチルヘプタン酸イソオクチル、2-メチルヘプタン酸イソノニル、2-メ チルヘプタン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)、2-メチルヘプタン酸 (2、6-ジメチル-4-ヘプチル)、2-メチルヘプタン酸イソデシル、2-メチルヘプタン酸イソウンデシル、2-メチルヘプタン酸(n-プロピル)、2 25 -メチルヘプタン酸(n-ブチル)、2-メチルヘプタン酸(n-ペンチル)、

2-メチルヘプタン酸(n-ヘキシル)、2-メチルヘプタン酸(n-ヘプチ ル)、2-メチルヘプタン酸 (n-オクチル)、2-メチルヘプタン酸 (n-ノ ニル)、2-メチルヘプタン酸(n-デシル)、2-メチルヘプタン酸(n-ウ ンデシル)、2-メチルヘプタン酸(n-ドデシル)、2-プロピルペンタン酸 イソプロピル、2-プロピルペンタン酸イソブチル、2-プロピルペンタン酸 (sec-ブチル)、2-プロピルペンタン酸イソペンチル、2-プロピルペン タン酸シクロヘキシル、2-プロピルペンタン酸イソヘプチル、2-プロピルペ ンタン酸(2-エチルヘキシル)、2-プロピルペンタン酸(1-メチルヘプチ ル)、2-プロピルペンタン酸イソオクチル、2-プロピルペンタン酸イソノニ 10 ル、2-プロピルペンタン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)、2-プロピ ルペンタン酸(2,6-ジメチル-4-ヘプチル)、2-プロピルペンタン酸イ ソデシル、2-プロピルペンタン酸イソウンデシル、2-プロピルペンタン酸 (n-プロピル)、2-プロピルペンタン酸(n-ブチル)、2-プロピルペン タン酸 (n-ペンチル)、2-プロピルペンタン酸 (n-ヘキシル)、2-プロ 2-プロピルペンタン酸(n-/ニル)、2-プロピルペンタン酸(n-デシ ル)、2-プロピルペンタン酸(n-ウンデシル)、2-プロピルペンタン酸 (n-ドデシル)、2-エチルオクタン酸イソプロピル、2-エチルオクタン酸 イソプチル、2-エチルオクタン酸(sec-プチル)、2-エチルオクタン酸 20 イソペンチル、2-エチルオクタン酸シクロヘキシル、2-エチルオクタン酸イ ソヘプチル、2-エチルオクタン酸(2-エチルヘキシル)、2-エチルオクタ ン酸(1-メチルヘプチル)、2-エチルオクタン酸イソオクチル、2-エチル オクタン酸イソノニル、2-エチルオクタン酸(3,5,5-トリメチルヘキシ ル)、2-エチルオクタン酸(2,6-ジメチル-4-ヘプチル)、2-エチル 25 オクタン酸イソデシル、2-エチルオクタン酸イソウンデシル、2-エチルオク

タン酸 (n-プロピル)、2-エチルオクタン酸 (n-ブチル)、2-エチルオ クタン酸 (n-ペンチル)、2-エチルオクタン酸 (n-ヘキシル)、2-エチ ルオクタン酸 (n-ヘプチル)、2-エチルオクタン酸 (n-オクチル)、2-エチルオクタン酸 (n-/ニル)、2-エチルオクタン酸 (n-デシル)、2-エチルオクタン酸(n-ウンデシル)、2-エチルオクタン酸(n-ドデシル)、 2-メチルノナン酸イソプロピル、2-メチルノナン酸イソブチル、2-メチル ノナン酸 (sec-ブチル)、2-メチルノナン酸イソペンチル、2-メチルノ ナン酸シクロヘキシル、2-メチルノナン酸イソヘプチル、2-メチルノナン酸 (2-エチルヘキシル)、2-メチルノナン酸(1-メチルヘプチル)、2-メ 10 チルノナン酸イソオクチル、2-メチルノナン酸イソノニル、2-メチルノナン 酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)、2-メチルノナン酸(2,6-ジメチ ル-4-ヘプチル)、2-メチルノナン酸イソデシル、2-メチルノナン酸イソ ウンデシル、2-メチルノナン酸(n-プロピル)、2-メチルノナン酸(n-ブチル)、2-メチルノナン酸(n-ペンチル)、2-メチルノナン酸(n-ヘ 15 キシル)、2-メチルノナン酸(n-ヘプチル)、2-メチルノナン酸(n-オ クチル)、2-メチルノナン酸(n-ノニル)、2-メチルノナン酸(n-デシ ル)、2-メチルノナン酸(n-ウンデシル)及び2-メチルノナン酸(n-ド デシル)よりなる群から選択される少なくとも1種のエステル等が例示される。 上記エステルの中でも、加水分解安定性に優れ、金属に対する腐食性が小さい

上記エステルの中でも、加水分解安定性に優れ、金属に対する腐食性が小さい 20 点で、2-エチルヘキサン酸の炭素数3~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル エステル又は炭素数6~8のシクロアルキルエステル、例えば、2-エチルヘキ サン酸イソプロピル、2-エチルヘキサン酸イソブチル、2-エチルヘキサン酸 (sec-ブチル)、2-エチルヘキサン酸イソペンチル、2-エチルヘキサン 酸シクロヘキシル、2-エチルヘキサン酸イソヘプチル、2-エチルヘキサン酸 25 (2-エチルヘキシル)、2-エチルヘキサン酸 (1-メチルヘプチル)、2-

PCT/JP00/02971

エチルヘキサン酸イソオクチル、2-xチルヘキサン酸イソノニル、2-xチルヘキサン酸(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、2-xチルヘキサン酸(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、2-xチルヘキサン酸(x0-プロピル)、x2-x4-カン酸(x1-x2-x3-カンデシル、x3-x4-x4-カン酸(x3-x4-x4-カン酸(x4-x4-カン酸(x4-x4-カン酸(x4-x4-カン酸(x4-x4-カン酸(x4-x4-カン酸(x4-x4-カン酸(x4-x4-カン酸(x4-x4-カチル)、x4-x4-カン酸(x4-x4-カン酸(x4-x4-カシ酸(x4-x4-カチル)、x4-x4-カン酸(x4-x4-カチル)、x4-x4-カン酸(x4-x4-カシ酸(x4-カシマ)(x4-x4-カシマ)(x

- 10 更に、2-エチルヘキサン酸エステルの中でも、更に冷媒相溶性、電気絶縁性に優れる点で、2-エチルヘキサン酸イソプロピル、2-エチルヘキサン酸イソプチル、2-エチルヘキサン酸(sec-ブチル)、2-エチルヘキサン酸シクロヘキシル、2-エチルヘキサン酸(n-ヘプチル)、2-エチルヘキサン酸イソヘプチル、2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)、2-エチルヘキサン酸(1-メチルヘプチル)、2-エチルヘキサン酸イソオクチル、2-エチルヘキサン酸イソノニル、2-エチルヘキサン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)、2-エチルヘキサン酸(2,6-ジメチルー4-ヘプチル)、2-エチルヘキサン酸イソデシル、2-エチルヘキサン酸イソウンデシルから選ばれる少なくとも1種を用いることが推奨される。
 - 20 本発明の本エステルは、その体積固有抵抗率が $1\times10^{11}\Omega$ ・cm以上であり、特に $1\times10^{12}\Omega$ ・cm以上、更に好ましくは $1\times10^{13}\Omega$ ・cm以上であることが推奨される。体積固有抵抗率が $10^{11}\Omega$ ・cmに満たないときには、良好な電気絶縁性が得られにくくなる。

本発明の本エステルは、冷媒との二層分離温度が10℃以下を有し、特に0℃ 25 以下、更に好ましくは-10℃以下であることが望ましい。

本発明の本エステルは、その40℃における動粘度が0.5~15mm²/s の範囲を有し、特に40℃における動粘度が0.5~10mm²/sの範囲にあ るものがより好ましい。

一般に、エステルが水と共存する状態で高温にさらされたとき、所定のカルボ ン酸とアルコールに分解する。冷凍機用潤滑油においても圧縮機の作動中の摩擦 により、非常に高温な条件にさらされることがわかっている。その際、冷凍機シ ステム内に水が共存した場合、潤滑油であるエステルとの間には加水分解が起こ る可能性がある。ここでエステルを加熱処理後の全酸価の上昇が小さければ加水 分解が抑制されていることを示すものであり、安定性が大と考えられる。この方 10 法で比較すると、例えば、低粘度用の冷凍機用潤滑油として用いることが可能な ポリオールエステルは、全酸価の上昇が大きく、油中に浸漬した鉄片の重量変化 が大きく、鉄、銅、アルミニウム等の金属片の表面も腐食などにより状態が変化 する。

これに対し、本エステルは酸価の上昇が小さく、又、鉄及び銅における金属表 15 面の外観の変化も殆ど観察されない高度の耐加水分解性を有する。

本エステルと他の基油との併用

更に、本発明の冷凍機用潤滑油は、発明の効果に影響を及ぼさない範囲内で更 20 に他の基油(以下「併用基油」という)の少なくとも1種の化合物を混合して冷 凍機用潤滑油を調製することができる。

本発明において、一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノ アルキルエステル(a)と併用基油(b)との使用量としては、重量比で(a):(b)=0.

 $5:99.5 \sim 99.5:0.5$ が例示され、好ましくは $(a):(b)=5:95 \sim 9$

25 5:5が推奨され、より好ましくは(a):(b)=15:85~85:15が推奨され

る。

併用基油としては、(b1)炭化水素油、(b2)本エステル以外の有機酸エステル、 (b3)ポリアルキレングリコール、(b4)ポリビニルエーテル、(b5)ポリフェニルエ ーテル、(b6)アルキルフェニルエーテル、(b7)シリコーン油よりなる群から選ば 5 れる1種若しくは2種以上の化合物が例示できる。以下、これらについて説明す る。

(b1)炭化水素油

炭化水素油としては、石油の精製によって得られる(b1-1)炭化水素油(鉱物 10 油)、(b1-2)ポリー α ーオレフィン、(b1-3)ポリブテン、(b1-4)アルキルベンゼ ン、(b1-5)アルキルナフタレン、(b1-6)フィッシャートロプシュ法(Fischer-Tr opsch process) によって得られる合成炭化水素の異性化油などの合成炭化水素油 が例示される。

(b1-1)鉱物油としては溶剤精製鉱油、水素化精製鉱油、ワックス異性化油が挙 15 げられるが、通常、100℃における動粘度が1.0~40mm²/s、好まし くは2. $0\sim30\,\mathrm{mm}^2/\mathrm{s}$ の範囲にあるものが用いられる。

(b1-2)ポリー α ーオレフィンとしては、炭素数 2 ~ 16 の α - オレフィン(例 えばエチレン、プロピレン、1ープテン、1ーヘキセン、1ーオクテン、1ーデ セン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン等)の重合体又は共 20 重合体であって100℃における動粘度が1.0~40mm²/s、粘度指数が 100以上のものが例示され、特に100℃における動粘度が2.0~30mm

2/sで、粘度指数が120以上のものが好ましい。 (b1-3)ポリブテンとしてはイソブチレンを重合したもの、イソブチレンをノル マルブチレンと共重合したものがあり、一般に100℃の動粘度が2.0~60

25 00 mm²/sの広範囲のものが挙げられる。

(b1-4)アルキルベンゼンとしては、炭素数1~40の直鎖状又は分岐鎖状のア ルキル基で置換された、分子量が200~450であるモノアルキルベンゼン、 ジアルキルベンゼン、トリアルキルベンゼン、テトラアルキルベンゼン等が例示 される。なかでも、冷凍機油としての長期安定性の点で、炭素数1~20のアル キル基を有し、1個又は2個のアルキル基を有するものが好ましい。又、冷凍機 油としての長期安定性の点では分岐鎖状のアルキル基が好ましい。具体的なアル キル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-プチル基、n-ペ ンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、 n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テ トラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、 n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-イコシル基、イソプロピル基、イ ソプチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、イソヘプチル基、イソオクチル 基、イソノニル基、イソデシル基、イソウンデシル基、イソドデシル基、イソト リデシル基、イソテトラデシル基、イソペンタデシル基、イソヘキサデシル基、 15 イソヘプタデシル基、イソオクタデシル基、イソノナデシル基、イソイコシル基 が例示される。

(b1-5)アルキルナフタレンとしては、炭素数 $1 \sim 30$ の直鎖又は分岐のアルキル基で置換されたモノアルキルナフタレン、ジアルキルナフタレン等が例示される。

20 (b2)本エステル以外の有機酸エステル

本エステル以外の有機酸エステルとしては、(b2-1)脂肪族飽和直鎖状カルボン酸モノエステル、(b2-2)脂肪族二塩基酸エステル、(b2-3)芳香族ポリカルボン酸エステル、(b2-4)脂環族ジカルボン酸エステル、(b2-5)脂肪酸ポリオールエステル及び(b2-6)その他のエステルが例示される。

25 (b2-1)脂肪族飽和直鎖状カルボン酸モノエステルとしては、炭素数3~18の

直鎖状モノカルボン酸と炭素数3~22の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールとのフルエステル等が挙げられる。

(b2-2)脂肪族二塩基酸エステルとしては、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ドデカン-2酸等の炭素数6~12の脂肪族ジカルボン酸と炭素数3~22の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールとのフルエステル等が挙げられる。

(b2-3)芳香族ポリカルボン酸エステルとしては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸若しくはその無水物と炭素数3~22の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールとのフルエステル等が挙げられる。

なかでも、フタル酸と、炭素数 1~18の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族アルコール又は炭素数 3~10のシクロアルコールとのフルエステルが好ましく、例えば、フタル酸エステルとしては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ (nープロピル)、フタル酸ジ (nーブチル)、フタル酸ジ (nーペンチル)、フタル酸ジ (nーペキシル)、フタル酸ジ (nーペプチル)、フタル酸ジ (nーペンチル)、フタル酸ジ (nーノニル)、フタル酸ジ (nーデシル)、フタル酸ジ (nーデシル)、フタル酸ジ (nードデシル)、フタル酸ジ (nードデシル)、フタル酸ジ (nードデシル)、フタル酸ジ (nートリデシル)、フタル酸ジ (nーテトラデシル)、フタル酸ジ (nーペンタデシル)、フタル酸ジ (nーペキサデシル)、フタル酸ジ (nーペンタデシル)、フタル酸ジ (nーペキサデシル)、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジイソプチル、フタル酸ジ (2ーエチルへキシル)、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジ (3、5、5ートリメチルへキシル)、フタル酸ジイソウンデシル、フタル酸ジイソープテンル、フタル酸ジイソテンル、フタル酸ジイソウンデシル、フタル酸ジドデシル、フタル酸ジイソトリデシル、フタル酸ジイソウンデシル、フタル酸ジドデシル、フタル酸ジイソトリデシル、フタル酸ジイソテトラデシル、フタル酸ジドデシル、フタル酸ジイソトリデシル、フタル酸ジイソテトラデシル、フタル酸ジドデシル、フタル酸ジイソトリデシル、フタル酸ジイソテトラデシル、

フタル酸ジイソペンタデシル、フタル酸ジイソヘキサデシル、フタル酸ジイソヘプタデシル、フタル酸ジオクタデシル等が例示され、特に、フタル酸ジ(nープロピル)、フタル酸ジ(nーブチル)、フタル酸ジ(nーペンチル)、フタル酸ジ(nーペンチル)、フタル酸ジ(nーペンチル)、フタル酸ジ(nーオクチル)、フタル酸ジ(nーノニル)、フタル酸ジ(nーデシル)、フタル酸ジ(nーナンデシル)、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸(sec-ブチル)、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ジイソヘプチル、フタル酸ジ(2ーエチルヘキシル)、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジ(3,5,5ートリメチルヘキシル)、フタル酸ジ(2,6ージメチルー4ーヘプチル)、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジイソウンデシル等が推奨される。

(b2-4)脂環族ジカルボン酸エステルとしては、一般式(4)

$$\begin{array}{ccc}
& COOR^4 \\
& & | \\
X - A - COOR^5
\end{array} (4)$$

[式中、Aはシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を表す。Xは水素原子又はメチル基を表す。R4及びR5は同一又は異なって、炭素数3~22の直鎖状若

20 しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族一価の炭化水素基を表す。] で表されるものであり、例えば、相当する脂環族ジカルボン酸と炭素数 3 ~ 2 2 の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族一価アルコールをエステル 化反応することにより得られるものである。

ここで、上記脂環族ジカルボン酸としては、1, 2-シクロヘキサンジカルボ 25 ン酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、1-シクロヘキセン-1,

2-ジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチルー1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチルー1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、3-メチルー4-シクロヘキセンー1, 2-ジカルボン酸及び/又は4-メチルー4-シクロヘキセンー1, 2-ジカルボン酸及びそれらの無水物が例示される。

5 特に好ましい脂環族ジカルボン酸エステルとしては、R4及びR5が同一であ ってそれぞれ炭素数3~11の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を示す一般式 (4) のエステルが例示され、具体的には、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ $(n-\mathcal{T}$ ロピル)、1、 $2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ <math>(n-\mathcal{T}$ チル)、 10 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ペンチル)、1, 2-シクロヘキ サンジカルボン酸ジ(n-ヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ $(n- \wedge \mathcal{T} + \mathcal{U})$ 、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ $(n- \lambda \mathcal{T} + \mathcal{U})$ 、 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ノニル)、1, 2-シクロヘキサ ンジカルボン酸ジ(n-デシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n 15 -ウンデシル)、1, 2 -シクロヘキサンジカルボン酸ジイソプロピル、1, 2ーシクロヘキサンジカルボン酸ジイソブチル、1,2-シクロヘキサンジカルボ ン酸ジ(sec-ブチル)、 $\mathbf{1}$, 2 – シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシル、 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソヘプチル、1, 2-シクロヘキサン ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸 20 ジイソノニル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(3,5,5-トリメチ ルヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2,6-ジメチルー4 -ヘプチル)、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸ジイソデシル、1, 2 - シ クロヘキサンジカルボン酸ジイソウンデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジ カルボン酸ジ(n-プロピル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ 25 (n-ブチル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ペンチ

ル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジ(n-ヘキシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジ(n-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジ(n-オクチル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジ(n-ノニル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジ(n-アシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジ(n-ウンデシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソプロピル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソプチル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジ(sec-ブチル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジンクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジンクロヘキシル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソヘプチル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソノニル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソノニル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソノニル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソノニル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソノニル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソノニル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソノニル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソノニル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソノニル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソノニル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソノニル、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジイソノニル、4-シクロヘキセン-1、4-シーロヘキセン-1、4-シーロへ4

2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2, 6-ジメチル-4-ヘプチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソデシル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジイソウンデシル等が挙げられる。

一方、脂環族ジカルボン酸エステルのうち、R4及びR5が異なるエステルとして、R4及びR5が異なって、炭素数3~11の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を示す一般式(4)のエステルが例示され、具体的には、1,2ーシクロヘキサンジカルボン酸(イソプロピル)(2ーエチルヘキシル)、1,2ーシクロペキサンジカルボン酸(イソプロピル)(イソノニル)、1,2ーシクロペキサンジカルボン酸(イソプロピル)(3,5,5ートリメチルヘキシル)、1,2ーシクロペキサンジカルボン酸(イソプチル)(2ーエチルヘキシル)、1,2ーシクロペキサンジカルボン酸(イソプチル)(イソノニル)、1,2ーシクロペキサンジカルボン酸(イソプチル)(イソノニル)、1,2ーシクロペキサンジカルボン酸(イソプチル)(イソノニル)、1,2ーシクロペキサンジカルボン酸(イソプチル)(3,5,5ートリメチルヘキシル)、425ーシクロペキセンー1,2ージカルボン酸(イソプロピル)(2ーエチルヘキシ

ル)、4-シクロへキセン-1、2-ジカルボン酸(イソプロピル)(イソノニル)、4-シクロへキセン-1、2-ジカルボン酸(イソプロピル)(3、5、5- トリメチルへキシル)、4-シクロへキセン-1、2-ジカルボン酸(イソプチル)(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸(イソプチル)(イソノニル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸(イソプチル)(4

これらの中でも、脂環族ジカルボン酸エステルのより好ましい例としては、基 - COOR4と基-COOR5とがシクロヘキサン環またはシクロヘキセン環の 隣接した炭素原子上に存在しており、R4とR5とが同一または異なって、炭素 10 数3~9の直鎖状または分岐鎖状アルキル基であり、Xが水素原子である一般式 (4) の脂環族ジカルボン酸エステルであり、例えば、1,2-シクロヘキサン ジカルボン酸ジ (n-プロピル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n ープチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ペンチル)、1,2 -シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ヘキシル)、1, 2-シクロヘキサンジ 15 カルボン酸ジ (n-ヘプチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ (n-オクチル)、1、2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(n-ノニル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソプロピル、1,2-シクロヘキサンジカルボ ン酸ジイソプチル、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸ジ(sec-プチル)、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジシクロヘキシル、1, 2-シクロヘキサンジ 20 カルボン酸ジイソヘプチル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(2-エチ ルヘキシル)、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニル、1, 2 - シ クロヘキサンジカルボン酸ジ(3,5,5-トリメチルヘキシル)、1,2-シ クロヘキサンジカルボン酸ジ(2,6-ジメチル-4-ヘプチル)、4-シクロ

ヘキセンー1, 2-ジカルボン酸ジ (n-プロピル)、4-シクロヘキセンー1, 2-ジカルボン酸ジ (n-ブチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン

酸ジ (n-ペンチル)、4-シクロヘキセン-1、2-ジカルボン酸ジ (n-ヘ キシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(n-ヘプチル)、4 ーシクロヘキセンー1、2ージカルボン酸ジ(nーオクチル)、4ーシクロヘキ セン-1、2-ジカルボン酸ジ(n-/ニル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイソプロピル、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジイ ソブチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(sec-プチル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジシクロヘキシル、4-シクロヘキセン -1, 2-ジカルボン酸ジイソヘプチル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカル ボン酸ジ(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 10 ジイソノニル、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3,5,5-ト リメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸ジ(2,6-ジメチルー4-ヘプチル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチ ル) (2-エチルヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソプチ ル) (イソノニル)、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸(イソブチル)(3, 15 5, 5-トリメチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 (イソプチル) (2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカル ボン酸 (イソブチル) (イソノニル)、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボ

一方、一般式(4)で表される脂環族ジカルボン酸エステルには、エステル基 20 の位置異性体(シス体、トランス体)が存在するが、冷凍機用潤滑油としては、 いずれの異性体も使用が可能である。

ン酸(イソブチル)(3,5,5-トリメチルヘキシル)等が推奨される。

(b2-5)脂肪酸ポリオールエステルとしては、水酸基を2~6個有する炭素数2~10の脂肪族多価アルコール、好ましくは水酸基を2~6個有する炭素数5~10の脂肪族多価アルコール、例えば、ネオペンチルグリコール、トリメチロー25 ルプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリ

スリトール等のネオペンチルポリオールと炭素数3~22の直鎖状若しくは分岐 鎖状の飽和の脂肪酸とのフルエステル等を使用することが可能である。

ポリオールエステルの構成成分である具体的な炭素数3~22の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和の脂肪酸としては、プロピオン酸、nーブタン酸、イソブタン酸、nーペンタン酸、イソペンタン酸、nーヘキサン酸、nーヘプタン酸、イソヘプタン酸、nーオクタン酸、2-エチルヘキサン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、nーノナン酸、nーデカン酸、nーウンデカン酸等が例示される。これらの1価脂肪酸は、1種でも、又は2種以上の混合物としても使用することができる。

- 10 具体的な脂肪酸ポリオールエステルとしては、ネオペンチルグリコールの脂肪酸ジエステルとしてネオペンチルグリコール (n-ブタン酸) エステル、ネオペンチルグリコール (イソブタン酸) エステル、ネオペンチルグリコール (n-ペンタン酸) エステル、ネオペンチルグリコール (イソペンタン酸) エステル、ネオペンチルグリコール (ホーヘプタン酸エステル)、ネオペンチルグリコール
- 15 (イソヘプタン酸) エステル、ネオペンチルグリコール (nーオクタン酸) エステル、ネオペンチルグリコール (2-エチルヘキサン酸) エステル、ネオペンチルグリコール (3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸) エステル、ネオペンチルグリコール (n-ブタン酸/リコール (n-ブタン酸) エステル、ネオペンチルグリコール (イソブタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ネオペンチルグリコール (イソブタン酸)
- 20 /2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ネオペンチルグリコール (n-ペンタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ネオペンチルグリコール (イソペンタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ネオペンチルグリコール (n-ペプタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ネオペンチルグリコール (イソヘプタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ネオペンチルグリコ
- 25 ール (n-オクタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ネオペンチルグ

リコール(2-エテルヘキサン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸)混基工 ステル、ネオペンチルグリコール (2-エチルヘキサン酸/n-ノナン酸) 混基: エステル等が例示され、トリメチロールプロパンの脂肪酸トリエステルとして、 トリメチロールプロパン (n-ブタン酸) エステル、トリメチロールプロパン (イソプタン酸) エステル、トリメチロールプロパン(n-ペンタン酸) エステ 5 ル、トリメチロールプロパン (イソペンタン酸) エステル、トリメチロールプロ パン (n-ヘプタン酸エステル)、トリメチロールプロパン(イソヘプタン酸) エステル、トリメチロールプロパン (n-オクタン酸) エステル、トリメチロー ルプロパン(2-エチルヘキサン酸)エステル、トリメチロールプロパン(3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸) エステル、トリメチロールプロパン(n-/ナ 10 ン酸) エステル、トリメチロールプロパン(n-ブタン酸/2-エチルヘキサン 酸) 混基エステル、トリメチロールプロパン(イソブタン酸/2-エチルヘキサ ン酸) 混基エステル、トリメチロールプロパン(n-ペンタン酸/2-エチルへ キサン酸) 混基エステル、トリメチロールプロパン(イソペンタン酸/2-エチ 15 ルヘキサン酸) 混基エステル、トリメチロールプロパン(n-ヘプタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、トリメチロールプロパン(イソヘプタン酸/ 2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、トリメチロールプロパン(n-オクタン 酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、トリメチロールプロパン(2-エチ ルヘキサン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸) 混基エステル、トリメチロ 20 ールプロパン (2-エチルヘキサン酸/n-ノナン酸) 混基エステル等が例示さ れ、ペンタエリスリトールの脂肪酸ペンタエステルとして、ペンタエリスリトー ル (n-ブタン酸) エステル、ペンタエリスリトール (イソブタン酸) エステル、 ペンタエリスリトール (n-ペンタン酸) エステル、ペンタエリスリトール (イ ソペンタン酸)エステル、ペンタエリスリトール(n-ヘプタン酸エステル)、

25 ペンタエリスリトール (イソヘプタン酸) エステル、ペンタエリスリトール(n

ーオクタン酸)エステル、ペンタエリスリトール(2ーエチルへキサン酸)エステル、ペンタエリスリトール(3,5,5ートリメチルへキサン酸)エステル、ペンタエリスリトール(nーノナン酸)エステル、ペンタエリスリトール(nーブタン酸/2ーエチルへキサン酸)混基エステル、ペンタエリスリトール(イソブタン酸/2ーエチルへキサン酸)混基エステル、ペンタエリスリトール(nーペンタン酸/2ーエチルへキサン酸)混基エステル、ペンタエリスリトール(イソペンタン酸/2ーエチルへキサン酸)混基エステル、ペンタエリスリトール(nーへプタン酸/2ーエチルへキサン酸)混基エステル、ペンタエリスリトール(nーペプタン酸/2ーエチルへキサン酸)混基エステル、ペンタエリスリトール(イソペプタン酸/2ーエチルへキサン酸)混基エステル、ペンタエリスリトール(ローオクタン酸/2ーエチルへキサン酸)混基エステル、ペンタエリスリトール(2ーエチルへキサン酸/3,5,5ートリメチルへキサン酸)混基エステル、ペンタエリスリトール(2ーエチルへキサン酸/3,5,5ートリメチルへキサン酸)混基エステル、ペンタエリスリトール(2ーエチルへキサン酸/1ーノナン酸)混基エステル、ペンタエリスリトール(2ーエチルへキサン酸/1ーノナン酸)混基エステル、ペンタエリスリトール(2ーエチルへキサン酸/1ーノナン酸)混基エステル、ペンタエリスリトール(2ーエチルへキサン酸/1ーノナン酸)混基エステル、ペンタエリスリトール(2ーエチルへキサン酸/1ーノナン酸)混基エステル等が例示される。

なかでも分岐鎖状脂肪酸のエステルが好ましく、具体的には、ネオペンチルグ
5 リコール (イソブタン酸) エステル、ネオペンチルグリコール (イソペンタン
酸) エステル、ネオペンチルグリコール (イソヘプタン酸) エステル、ネオペン
チルグリコール (2-エチルヘキサン酸) エステル、ネオペンチルグリコール
(3,5,5-トリメチルヘキサン酸) エステル、ネオペンチルグリコール
(イソベンタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ネオペンチルグリコール
20 (イソペンタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ネオペンチルグリコール
ール (イソペプタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ネオペンチルグリコール
(イソヘプタン酸/2-エチルヘキサン酸) 混基エステル、ネオペンチルグ
リコール (2-エチルヘキサン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸) 混基エステル、トリメチロールプロパン (イソブタン酸) エステル、トリメチロールプロパン (イソブタン酸) エステル、トリメチロールプロパン (イソヘプタン
25 酸) エステル、トリメチロールプロパン (2-エチルヘキサン酸) エステル、ト

リメチロールプロパン (3, 5, 5ートリメチルヘキサン酸) エステル、トリメチロールプロパン (イソプタン酸/2ーエチルヘキサン酸) 混基エステル、トリメチロールプロパン (イソペンタン酸/2ーエチルヘキサン酸) 混基エステル、トリメチロールプロパン (イソヘプタン酸/2ーエチルヘキサン酸) 混基エステ ル、トリメチロールプロパン (2ーエチルヘキサン酸/3, 5, 5ートリメチルヘキサン酸) 混基エステル、ペンタエリスリトール (イソプタン酸) エステル、ペンタエリスリトール (イソプタン酸) エステル、ペンタエリスリトール (イソペンタン酸) エステル、ペンタエリスリトール (イソヘプタン酸) エステル、ペンタエリスリトール (3, 5, 5ートリメチルヘキサン酸) エステル、ペンタエリスリトール (イソプタン酸/2ーエチルヘキサン酸) 混基エステル、ペンタエリスリトール (イソペンタン酸/2ーエチルヘキサン酸) 混基エステル、ペンタエリスリトール (イソペンタン酸/2ーエチルヘキサン酸) 混基エステル、ペンタエリスリトール (イソヘプタン酸/2ーエチルヘキサン酸) 混基エステル、ペンタエリスリトール (イソヘプタン酸/2ーエチルヘキサン酸) 混基エステル、ペンタエリスリトール (2ーエチルヘキサン酸/3, 5, 5ートリメチルヘキサン酸) 混基エステル等が推奨される。

15 (b2-6)その他のエステルとしては、ダイマー酸若しくはその水添化合物 (飽和酸) と炭素数 3~22の直鎖状若しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールとのエステル等のカルボン酸エステルが挙げられる。

(b3)ポリアルキレングリコール

ポリアルキレングリコールとしては、炭素数1~18のアルコールと炭素数2 ~4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレンオキサイドの開環重合体(付加物)が例示される。アルキレンオキサイドとしてはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、プチレンオキサイドが挙げられ、これらの1種を用いた重合体(付加物)、若しくは2種以上の混合物を用いた共重合体(共付加物)が使用可能である。又、片端又は両端の水酸基部分がエーテル化若しくはエステル化した化合物も使用可能である。重合体の動粘度としては、5.0~1000mm²/s

(40℃)、好ましくは5.0~500mm²/s (40℃)である。

(b4)ポリビニルエーテル

(b5)ポリフェニルエーテル

ポリフェニルエーテルとしては、2個以上の芳香環のメタ位をエーテル結合又はチオエーテル結合でつないだ構造を有する化合物が挙げられ、具体的には、ビス (m-フェノキシフェニル) エーテル、m-ビス (m-フェノキシフェノキシ) ベンゼン、及びそれらの酸素の1個若しくは2個以上を硫黄に置換したチオエーテル類 (通称C-エーテル) 等が例示される。

(b6)アルキルフェニルエーテル

アルキルフェニルエーテルとしては、ポリフェニルエーテルを炭素数6~18 20 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基で置換した化合物が挙げられ、特に1個 以上のアルキル基で置換したアルキルジフェニルエーテルが好ましい。

(b7)シリコーン油

シリコーン油としては、ジメチルシリコーン、メチルフェニルシリコーンのほか、長鎖アルキルシリコーン、フルオロシリコーン等の変性シリコーンが挙げら 25 れる。

20

41

好ましい併用基油

上記併用基油の中でも、加水分解安定性、実用性の面で、(i)脂肪酸ポリオールエステル(b2-5)、(ii)フタル酸エステル(b2-3)、(iii)脂環族ジカルボン酸エステル(b2-4)、(iV)ポリビニルエーテル(b4)、(v)炭化水素油(b1)、(vi)ポリアルキレングリコール(b3)等が好ましく、特に、(i)脂肪酸ポリオールエステル(b2-5)、(iii)脂環族ジカルボン酸エステル(b2-4)、(iV)ポリビニルエーテル(b4)が推奨される。

特に、上記併用基油は、単独では粘度が高く、冷凍機の種類によっては冷凍機 0 油として適用できない場合がある。しかしながら、本発明の一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルを併用して使用することにより、冷凍機油の粘度の調整が容易となり、様々な粘度の冷凍機油を提供することが可能である。

又、本エステルと上記併用基油とを混合して冷凍機油として用いる場合、得られる冷凍機油は、40℃での動粘度が4.0~36mm²/sのものが好ましい。
 又、本エステルを含有する冷凍機用潤滑油は、その水分含量が100ppm以下、好ましくは50ppm以下であることが推奨される。水分含量が100ppm以下であれば、加水分解分解安定性、電気絶縁性、熱安定性の面でより優れる。

添加剂

本発明に係る冷凍機用潤滑油には、必要に応じて、基油の性能を向上させるために酸化防止剤、金属不活性剤、摩耗防止剤、消泡剤、加水分解抑制剤等の添加剤の少なくとも1種を適宜配合することも可能である。所定の効果を奏する限り 特に限定されるものではないが、その具体的な例を以下に示す。

酸化防止剤としては、2、6ージーtertーブチルーpークレゾール、4、4'・-メチレンビス-2、6ージーtertーブチルフェノール等のフェノール系、Nーフェニルーαーナフチルアミン、p,p'ージオクチルジフェニルアミン等のアミン系、フェノチアジン等の硫黄系化合物等が使用可能である。これら酸化防止剤のいずれかを使用する場合、その添加量としては冷凍機油に対して0.01~5重量%が例示され、好ましくは0.1~2重量%が推奨される。

金属不活性剤としては、ベンゾトリアゾール系、チアジアゾール系の化合物等が使用可能であり、これら金属不活性剤のいずれかを使用する場合、添加量としては冷凍機油に対して0.01~0.4重量%が例示される。

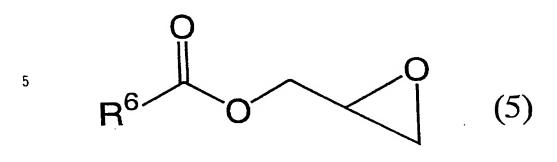
10 摩耗防止剤としては、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、アルキルフェニルホスフェート類、トリブチルホスフェート、ジブチルホスフェート等のりん酸エステル類、トリブチルホスファイト、ジブチルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト等の亜りん酸エステル類及びこれらのアミン塩が一般的である。これらの摩耗防止剤のいずれかを使用する場合、その添15 加量としては、冷凍機油に対して0.01重量%~5重量%が例示され、好ましくは0.01重量%~2重量%が推奨される。

消泡剤としては、液状シリコーンが適しており、これを使用する場合、その添加量は、好ましくは基油に対して0.0005重量%~0.01重量%が例示される。

- 20 また、本発明の冷凍機油組成物において、その熱・加水分解安定性をさらに改 良するために、
 - (1)フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、
 - (2)アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、
 - (3)グリシジルエステル型エポキシ化合物、
- 25 (4)アリルオキシラン化合物、

- (5)アルキルオキシラン化合物、
- (6)脂環式エポキシ化合物、
- (7)エポキシ化脂肪酸モノエステル及び
- (8)エポキシ化植物油
- 5 からなる群より選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物を配合することができる。
 - (1)フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、フェニルグリシジルエーテルまたはアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数1~13のア
- 15 テル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテルなどが好ましいものとして例示できる。
 - (2)アルキルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、具体的には、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、2
- 20 -エチルヘキシルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロペントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールモノグリシジルエーテルなどが例示できる。
- 25 (3)グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、具体的には下記一般式

(5) で表される化合物が挙げられる。



10 [式中、R⁶は炭素数1~18の炭化水素基を表す。]

上記式において、R⁶は炭素数1~18の炭化水素基を表すが、このような炭化水素基としては、炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数5~7のシクロアルキル基、炭素数6~18のアルキルシクロアルキル基、炭素数6~18のアリール基、炭素数7~18のアルキルアリール基、炭素数7~18のアリールアルキル基等が挙げられる。この中でも、炭素数5~15のアルキル基、炭素数2~15のアルケニル基、フェニル基および炭素数1~4のアルキル基を有するアルキルフェニル基が好ましい。

グリシジルエステル型エポキシ化合物の中でも、好ましいものとしては、具体的には例えば、グリシジル-2, 2-ジメチルオクタノエート、グリシジルベン ゾエート、グリシジルーtertープチルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが例示できる。

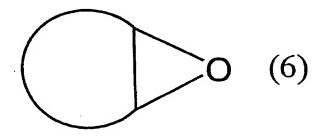
- (4)アリルオキシラン化合物としては、具体的には、1, 2-エポキシスチレン、アルキル-1, 2-エポキシスチレンなどが例示できる。
- (5)アルキルオキシラン化合物としては、具体的には、1,2-エポキシブタン、25 1,2-エポキシペンタン、1,2-エポキシヘキサン、1,2-エポキシヘプ

タン、1,2-エポキシオクタン、1,2-エポキシノナン、1,2-エポキシ デカン、1,2-エポキシウンデカン、1,2-エポキシドデカン、1,2-エ ポキシトリデカン、1,2-エポキシテトラデカン、1,2-エポキシペンタデ カン、1,2-エポキシヘキサデカン、1,2-エポキシへプタデカン、1,1, 2-エポキシオクタデカン、2-エポキシノナデカン、1,2-エポキシイコサ ンなどが例示できる。

(6)脂環式エポキシ化合物としては、下記一般式(6)で表される化合物のように、エポキシ基を構成する炭素原子が直接脂環式環を構成している化合物が挙げられる。

10

5



15

脂環式エポキシ化合物としては、炭素数 3~10の脂環式アルキル基を有するエポキシ化合物が例示され、具体的には例えば、1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシシクロペンタン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル20-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、エキソー2,3-エポキシノルボルナン、ビス(3,4-エポキシー6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)-スピロ(1,3-ジオキサン-5,3'-[7]オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、4-(125'-メチルエポキシエチル)-1,2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン、

4-xポキシxチルー1, 2-xポキシシクロヘキサンなどが例示できる。

(7)エポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、具体的には、エポキシ化された炭素数12~20の脂肪酸と炭素数1~8のアルコールまたはフェノール、アルキルフェノールとのエステルなどが例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニルおよびブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

(8)エポキシ化植物油としては、具体的には、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物などが例示できる。

これらのエポキシ化合物の中でも、より熱・加水分解安定性を向上させること 10 ができることから、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルが好ましく、グリシジルエステル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物 がより好ましい。

これらのエポキシ化合物を本発明の冷凍機油組成物に配合する場合、その配合 15 量は特に制限されないが、通常、冷凍機油組成物全量基準(基油と全配合添加剤 の合計量基準)でその含有量が0.1~5.0質量%、より好ましくは0.2~ 2.0質量%となるような量のエポキシ化合物を配合することが望ましい。

また、上記リン化合物およびエポキシ化合物を2種以上併用してもよいことは 勿論である。

20

本発明の冷凍機用潤滑油の製造法

本発明の冷凍機用潤滑油は、上記一般式(1)で表される本エステル単独又は 本エステルと上記併用基油との組み合わせ、および必要に応じて上記添加剤を均 25 一に混合することにより製造することができる。

47

又、上記冷凍機用潤滑油の製造工程において、潤滑油を脱水処理しても良い。 脱水処理は併用油の混合前、混合後のいずれの時点で行ってもよく、更に、添加 剤の溶解前、溶解後のいずれの時点で行ってもよい。脱水は、例えば潤滑油を、 常圧下又は減圧下、好ましくは0.13MPa~66.6MPaの減圧下、室温 ~150℃の温度で、0.1時間~10時間処理することにより行われる。

特に、冷凍機用潤滑油の水分含量が100ppm以下、好ましくは50ppm 以下であるものは、加水分解安定性、電気絶縁性及び熱安定性に優れる点で好ま しい。

本発明の冷凍機用潤滑油が使用される冷凍機

本発明に係る冷凍機用潤滑油は、種々の冷媒を使用する冷凍機の潤滑油として使用が可能である。これら冷凍機の冷媒としては、炭化水素系冷媒、含ハロゲン炭化水素系冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒、二酸化炭素、アンモニア等、又はこれらの混合物が用いられる。

炭化水素系冷媒としては、25℃、1気圧で気体のものが好ましく用いられる。 具体的には炭素数1~5、好ましくは1~4のアルカン、シクロアルカン、アルケン等の飽和または不飽和炭化水素類、アルキルエーテル等のエーテル結合を有する炭化水素類またはこれらの混合物である。具体的には例えば、メタン、エチレン、エタン、プロピレン、プロパン、シクロプロパン、ブタン、イソブタン、シクロブタン、メチルシクロプロパン、またはこれらの2種以上の混合物などがあげられる。

含ハロゲン炭化水素系冷媒としては、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロク 25 ロロフルオロカーボン等の含フッ素炭化水素系冷媒、ハイドロクロロカーボン等 の非フッ素含有炭化水素系冷媒等が例示され、これらは1種若しくは2種以上を 用いることが可能である。

上記冷媒の中でも、炭化水素系冷媒及び含ハロゲン炭化水素冷媒からなる群か ら選ばれる少なくとも1種が好ましく、オソン層保護の観点から、特に、炭化水 素系冷媒又はハイドロフルオロカーボン系冷媒が推奨され、最も好ましくは炭素 数1~3、特に炭素数1~2のハイドロフルオロカーボン系の冷媒が挙げられる。 ハイドロフルオロカーボン系冷媒としては、炭素数1~3、好ましくは1~2 のハイドロフルオロカーボンが挙げられる。具体的には例えば、ジフルオロメタ ン (HFC-32)、トリフルオロメタン (HFC-23)、ペンタフルオロエ 10 タン (HFC-125)、1, 1, 2, 2ーテトラフルオロエタン (HFC-134)、1,1,2ーテトラフルオロエタン(HFC-134a)、1,1, 1-トリフルオロエタン (HFC-143a)、1, 1-ジフルオロエタン (HFC-152a)などのHFC冷媒、またはこれらの2種以上の混合物などが挙 げられる。これらの冷媒は用途や要求性能に応じて適宜選択されるが、例えばH 15 FC-32単独; HFC-23単独; HFC-134a単独; HFC-125単 独;HFC-134a/HFC-32=60~80質量%/40~20質量%の 混合物;HFC-32/HFC-125=40~70質量%/60~30質量% の混合物; HFC-125/HFC-143a=40~60質量%/60~40 質量%の混合物;HFC-134a/HFC-32/HFC-125=60質量 20 %/30質量%/10質量%の混合物;HFC-134a/HFC-32/HF C-125=40~70質量%/15~35質量%/5~40質量%の混合物; HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=35~55質量%/1 ~15質量%/40~60質量%の混合物などが好ましい例として挙げられる。 さらに具体的には、HFC-134a/HFC-32=70/30質量%の混合 25 物; HFC-32/HFC-125=60/40質量%の混合物; HFC-32

/HFC-125=50/50質量%の混合物(R410A); HFC-32/HFC-125=45/55質量%の混合物(R410B); HFC-125/HFC-143a=50/50質量%の混合物(R507C); HFC-32/HFC-125/HFC-134a=30/10/60質量%の混合物; HFC-32/HFC-125/HFC-134a=23/25/52質量%の混合物(R407C); HFC-32/HFC-125/HFC-134a=25/15/60質量%の混合物(R407E); HFC-125/HFC-134a/HFC-143a=44/4/52質量%の混合物(R404A)などが挙げられる。

10 特に、HFC-134a、R404A、R407C、R407E及びR410 Aが特に推奨される。

本発明の冷凍機油が適用できる冷凍機としては、カーエアコン、ルームエアコン、パッケージエアコン、除湿器、冷凍冷蔵庫、自動販売機、冷凍冷蔵ショーケース、冷凍冷蔵倉庫、化学プラント等の冷却装置等が例示され、特に、前記炭化15 水素系冷媒及び含ハロゲン炭化水素系冷媒からなる群から選ばれる少なくとも1 種を用いる冷凍機が好ましく、より好ましくは前記ハイドロフルオロカーボン系冷媒を用いた冷凍機が推奨される。

冷凍機用の作動流体組成物

20

また、本発明は、上記本発明の冷凍機用潤滑油及び前記のような冷媒を含有する冷凍機用作動流体組成物を提供するものでもある。

即ち、本発明者の研究によれば、本発明の冷凍機用潤滑油、特にその成分である一般式(1)で表される本エステルは、冷媒、例えば、前記した炭化水素系冷 塩、含ハロゲン炭化水素系冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル

系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒、二酸化炭素、アンモニア等の冷媒、なかでも、前記炭化水素系冷媒及び含ハロゲン炭化水素系冷媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の冷媒との(特に、ハイドロフルオロカーボン系冷媒との)相溶性が良好である。

- 5 このため、(I)本発明の冷凍機用潤滑油と、(II)冷媒、例えば、前記炭化水素系 冷媒、含ハロゲン炭化水素系冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテ ル系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒、二酸化炭素、ア ンモニア等の冷媒、なかでも、前記炭化水素系冷媒及び含ハロゲン炭化水素系冷 媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の冷媒(特に、ハイドロフルオロカー 10 ボン系冷媒)との混合物は、冷凍機の作動流体として機能することが見出された。 即ち、本発明は、
 - (I)一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステル及び
 - (II)冷媒、例えば、前記した炭化水素系冷媒、含ハロゲン炭化水素系冷媒、パロフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒、二酸化炭素、アンモニア等の冷媒、なかでも、前記炭化水素系冷媒及び含ハロゲン炭化水素系冷媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の冷媒(特に、ハイドロフルオロカーボン系冷媒)
 - 20 を含有する作動流体組成物を提供するものである。

上記成分(I)と成分(II)との割合は、一般には、重量比で、(I):(II)=1:99~85:15、特に、(I):(II)=2:98~80:20とするのが好ましい。また、本発明は、

(I)(a)一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキル エステルの少なくとも1種、及び

- (b)i)脂肪酸ポリオールエステル、ii)フタル酸エステル、iii)脂環族ジカルボン酸エステル、iv)ポリビニルエーテル、v)炭化水素油及びvi)ポリアルキレングリコールからなる群から選択される少なくとも1種、並びに
- 5 (II)冷媒、例えば、前記した炭化水素系冷媒、含ハロゲン炭化水素系冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒、二酸化炭素、アンモニア等の冷媒、なかでも、前記炭化水素系冷媒及び含ハロゲン炭化水素系冷媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の冷媒(特に、ハイドロフルオロカーボン系冷媒)

を含有する作動流体組成物を提供するものでもある。。

上記成分(I)において、(a)成分と(b)成分との割合としては、重量比で(a): (b)=0.5:99.5~99.5:0.5が例示され、好ましくは(a):(b)=5:

95~95:5が推奨され、より好ましくは(a):(b)=15:85~85:15が 15 推奨される。また、成分(I)と成分(II)との割合としては、一般には、重量比で、 (I):(II)=1:99~85:15、特に、(I):(II)=2:98~80:20とす

るのが好ましい。

かかる混合物を作動流体として使用する場合、本発明の潤滑油と冷媒、例えば、 炭化水素系冷媒、含ハロゲン炭化水素系冷媒、パーフルオロエーテル類等の含フ 20 ッ素エーテル系冷媒、ジメチルエーテル等の非フッ素含有エーテル系冷媒、二酸 化炭素、アンモニア等の冷媒、なかでも、前記炭化水素系冷媒及び含ハロゲン炭 化水素系冷媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の冷媒(特に、ハイドロフ ルオロカーボン系冷媒)とが、低温から高温に至るまで幅広い温度範囲で相溶性 を有しており、該作動流体が相分離を起こしにくいので、有利である。

冷凍機の潤滑方法

本発明の潤滑油を用いることにより、上記のような冷凍機を潤滑することができる。これら冷凍機の模式図を図1に示す。

5 冷凍機は、主に、圧縮機1、凝縮器2、膨張弁3、蒸発器4及び各部を連結する配管5から構成されており、必要に応じて乾燥器(図示せず)を具備する。

以下、ハイドロフルオロカーボン系の冷媒を使用する冷凍機を例にとって、冷 凍機の潤滑方法について説明するが、他の冷媒を使用する冷凍機の潤滑方法も、 基本的には同じである。

- 10 本発明の潤滑油及びハイドロフルオロカーボン系の冷媒を含有する作動流体組成物は、冷凍機の圧縮機1に入れられる。その際、作動流体組成物は、当該冷凍機を運転するのに有効な量で使用すればよく、一般にはその冷凍機の要求される性能、用途等に応じて適宜決定すればよい。作動流体組成物の使用量は、当業者の知識により選択できる。
- 15 該圧縮機1で主に冷媒が圧縮され、配管5を通じ、圧縮された冷媒が凝縮器2 で液化され、膨張弁3を介して蒸発器4に導かれ、ここで冷媒が気化して、蒸発器4を介して熱交換が行われる。この際、大部分の冷凍機油は圧縮機1内に滞留するが、その冷凍機油にはハイドロフルオロカーボン系冷媒が溶解した状態で存在する。又、この冷凍機サイクルにおいては少量の冷凍機油が冷媒と共に装置内20を循環する。

ここで、圧縮機1としては、圧縮部とそれを駆動するモーターの組込み方法により、開放型、半開放型、密閉型の圧縮機を有する圧縮機が例示され、又、圧縮方法の相違により往復動式、回転式、スクロール式、スクリュー式等の圧縮機を有する冷凍機のほか、遠心式の圧縮機を有する冷凍機が挙げられるが、いずれも25 適用可能である。

本発明においては、圧縮機1内で、本発明の潤滑油とハイドロフルオロカーボ ンとが良好に相溶するため、本発明の潤滑油により圧縮機1が良好に運転可能で ある。又、作動流体組成物が相分離を起こしにくいため圧縮機1以外の部位での 潤滑油の局在化が起こりにくい。更には、本発明の潤滑油は加水分解安定性が良 好であるため、全酸価の上昇が少なく、圧縮機1、凝縮器2、膨張弁3、蒸発器 4、又はそれらを結合する配管5等の腐食が非常に少ない。同時に、本発明の潤 滑油は低粘度であるため、冷凍機運転時の摩擦によるエネルギーロスの低下につ ながる。又、作動流体組成物が絶縁性に優れるため、密閉型、半密閉型の圧縮機 を有する冷凍機においては圧縮機のモーターの漏電を防止する絶縁油の役割を果 10 たし、好適であり、特に密閉型の圧縮機を有する冷凍機に好ましく用いられる。

圧縮機1としては、(1)冷凍機油を貯留する密閉容器内に、回転子と固定子 からなるモータと、前記回転子に嵌着された回転軸と、この回転軸を介して前記 モータに連結された圧縮機部とを収納し、前記圧縮機部より吐出された高圧冷媒 ガスが密閉容器内に滞留する高圧容器方式の圧縮機、(2)冷凍機油を貯留する 15 密閉容器内に、回転子と固定子からなるモータと、前記回転子に嵌着された回転 軸と、この回転軸を介して前記モータに連結された圧縮機部とを収納し、前記圧 縮機部より吐出された高圧冷媒ガスが密閉容器外へ直接排出される低圧容器方式 の圧縮機等が例示される。

モータ部の電機絶縁システム材料である絶縁フィルムとしては、ガラス転移点 20 50℃以上の結晶性プラスチックフィルム、具体的には例えばポリエチレンテレ フタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリ エーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドイミド、ポリ イミドからなる群から選ばれる少なくとも一種の絶縁フィルム、あるいはガラス 転移温度の低いフィルム上にガラス転移温度の高い樹脂層を被覆した複合フィル 25 ムが、引っ張り強度特性、電気絶縁特性の劣化現象が生じにくく、好ましく用い られる。また、モータ部に使用されるマグネットワイヤとしては、ガラス転移温度 120℃以上のエナメル被覆、例えば、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリアミドおよびポリアミドイミド等の単一層、あるいはガラス転移温度の低い層を下層に、高い層を上層に複合被覆したエナメル被覆を有するものが好ましく用いられる。複合被覆したエナメル線としては、ポリエステルイミドを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの(AI/EI)、ポリエステルを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの(AI/EI)、ポリエステルを下層に、ポリアミドイミドを上層に被覆したもの(AI/PE)等が挙げられる。

乾燥器に充填する乾燥剤としては、細孔径3.3 オングストローム以下、25 ℃の炭酸ガス分圧250mmHgにおける炭酸ガス吸収容量が、1.0%以下で 10 あるケイ酸、アルミン酸アルカリ金属複合塩よりなる合成ゼオライトが好ましく 用いられる。具体的には例えば、ユニオン昭和(株)製の商品名XH-9,XH-10,XH-11,XH-600等が挙げられる。

好ましい実施形態

15

本発明の冷凍機油の好ましい形態としては、例えば、次のものを挙げることができる。

- ・2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)を含有する冷凍機油、
- ・2-エチルヘキサン酸(イソノニル)を含有する冷凍機油、
- 20 ・2-エチルヘキサン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)を含有する冷凍機 油、
 - ・2-エチルブタン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)を含有する冷凍機油、
 - ・2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)及び2-エチルヘキサン酸(n
 - ドデシル)を含有する冷凍機油、
- 25 ・2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)とトリメチロールプロパンの炭

素数3~18の脂肪酸トリエステルを含有する冷凍機油、

- ・2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)とペンタエリスリトールの炭素数3~18の脂肪酸テトラエステルを含有する冷凍機油、
- ・2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)と4-シクロヘキセン-1,2
- 5 ジカルボン酸ジ (C3-C18アルキル) エステルを含有する冷凍機油、
 - ・2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)と1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(C3-C18アルキル)エステルを含有する冷凍機油、
 - ・2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)とフタル酸ジ(C3-C18アルキル)エステルを含有する冷凍機油、
- 10 ・2-エチルブタン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)と1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ(C3-C18アルキル)エステルを含有する冷凍機油等。 又、本発明の冷凍機用作動流体組成物の好ましい形態としては、例えば、次のものを挙げることができる。なお、これら冷凍機用作動流体組成物の成分の割合は、前記「冷凍機用の作動流体組成物」の項に記載の通りである。
- 15 ・ 2 エチルヘキサン酸 (2 エチルヘキシル) とHFC-134 a とを含有する冷凍機用作動流体組成物、
 - ・2-エチルヘキサン酸(イソノニル)とHFC-134aとを含有する冷凍機 用作動流体組成物、
- ・2-エチルヘキサン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)とHFC-13420 aとを含有する冷凍機用作動流体組成物、
 - ・2-エチルブタン酸(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)とHFC-134a とを含有する冷凍機用作動流体組成物、
 - ・ 2-x チルヘキサン酸(2-x チルヘキシル)、2-x チルヘキサン酸(n-x ドデシル)及びHFC-134aを含有する冷凍機用作動流体組成物、
- 25 ・2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)、トリメチロールプロパンの炭

素数3~18の脂肪酸トリエステル及びHFC-134aを含有する冷凍機用作 動流体組成物、

- ・2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)、ペンタエリスリトールの炭素 数3~18の脂肪酸テトラエステル及びHFC-134aを含有する冷凍機用作 動流体組成物、
 - ・2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)、4-シクロヘキセン-1,2 -ジカルボン酸ジアルキルエステル(炭素数3~18)及びHFC-134aを 含有する冷凍機用作動流体組成物、
- 2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)、1,2-シクロヘキサンジカ
 10 ルボン酸ジアルキルエステル(炭素数3~18)及びHFC-134aを含有する冷凍機用作動流体組成物、
 - ・ 2-x チルヘキサン酸(2-x チルヘキシル)、フタル酸ジアルキルエステル (炭素数 3-18)及びHFC-134aを含有する冷凍機用作動流体組成物、
- ・2-エチルブタン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)、1,2-シクロへ
 15 キサンジカルボン酸ジアルキルエステル(炭素数3~18)及びHFC-134
 aを含有する冷凍機用作動流体組成物。
 - ・2-エチルヘキサン酸(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)、フタル酸ジアルキルエステル(炭素数 3-18)及びHFC-134aを含有する冷凍機用作動流体組成物等。

20

発明の効果

本エステルを冷凍機油に適用することにより、下記の効果を発揮できる。

- 1) 本エステルは、加水分解安定性に優れる。
- 25 2) 本エステルは、ハイドロフルオロカーボン系の冷媒との相溶性に優れる。

- 3) 本エステルは、体積固有抵抗値が高く、電気絶縁性に優れる。
- 4) 本エステルは、従来使用されている冷凍機油と比べて非常に粘度が低く、エネルギーロスを低減可能である。
- 5) 本エステルと従来公知の冷凍機油を混合することにより得られる組成物は、
- 5 その使用割合を調整することにより所望の粘度に調整できる。
 - 6) 本発明の脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルを含有する冷 康機用潤滑油は、加水分解安定性に優れ、苛酷な条件下において全酸価の上昇も 低く、金属の表面変化も小さい。
- 7) 又、本発明の潤滑油は、電気特性、低温でのフロンとの相溶性にも優れ、分 10 子中に塩素原子を含まないハイドロフルオロカーボンを冷媒とする冷凍機の圧縮 機の潤滑油として用いることができ、産業上の利用価値は極めて大きい。
 - 8) 更に、本エステルは、低粘度を有しているので、他の潤滑油と併用し、様々な粘度グレードの冷凍機用潤滑油が提供可能となった。

実施例

以下、実施例および比較例に基いて本発明を具体的に説明する。なお、各実施 例、比較例における潤滑油の特性は次の方法により評価した。

全酸価

15

20 JIS-K-2501に準拠して測定する。

動粘度

ウベローデ粘度計を用いてJIS-К-2283に準拠して測定する。

水分含量

JIS-K-2275に準拠してカールフィッシャー水分計(京都電子社製、 25 MKC-510)を用いて測定する。

体積固有抵抗

JIS-С-2101に準拠して25℃にて測定する。

二層分離温度

JIS-K-2211に準拠し、試料油が20重量%となるように試料油とハ 5 イドロフルオロカーボン冷媒HFC-134aを加えて、-50℃~38℃での 二相分離温度を測定する。温度が低いほど、試料油とハイドロフルオロカーボン との相溶性に優れる。

加水分解安定性試験

内径 6.6 mm、高さ30 cmのガラス試験管に長さ4 cmの鉄、銅およびア ルミニウムの針金を入れ、試料エステルを2.0 g、蒸留水を0.2 g秤りとる。 アスピレーターで脱気しながらその試験管を封じ、オーブン中で175℃、20 時間又は40時間加熱する。その後試料エステルを取り出し、全酸価を測定する とともに針金の表面を目視にて観察し、以下のように3段階に評価すると共に試験後のエステルの状態を観察する。

15 ○:変化はない

△:若干の変色がみられる

×:黒色又は濃褐色に変化する

製造例1

撹拌機、温度計、冷却管付き水分分留器を備えた4ツロフラスコに2-エチル20 ヘキサン酸144g(1モル)、2-エチルヘキサノール143g(1.1モル)を仕込み、テトライソプロピルチタネート触媒の存在下、減圧下にて200℃まで昇温した。生成した水を水分分留器にとりながらエステル化反応を約9時間行った。反応後、過剰の2-エチルヘキサノールを蒸留で除去し、過剰の苛性ソーダで中和し、その後中性になるまで水洗した。次いで90℃にて活性炭処理25 (仕込み原料に対し0.3重量%)を行い、濾過後、2-エチルヘキサン酸(2

-xチルヘキシル) 2 4 6 g を得た。次いで、1 0 0 $\mathbb C$ 、1 3. 3 M P a の減圧条件で 5 時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は 0. 0 1 mgKOH/g、水分含量は 1 1 p p m、動粘度は 2. 7 m m 2 / s (4 0 $\mathbb C$)、1. 1 m m 2 / s (1 0 $\mathbb C$)、体積固有抵抗は 3. 0×1 0 13 Ω · c m $\mathbb C$ あり、二層分離温度は -2 4 $\mathbb C$ であった。

製造例2

製造例1と同様の方法で、2-エチルブタン酸及び3,5,5-トリメチルへ キサノールから2-エチルブタン酸(3,5,5-トリメチルへキシル)を得た。 得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は18ppm、動粘度は 102.6mm²/s(40℃)、1.1mm²/s(100℃)、体積固有抵抗は 2.1×10¹³Ω・cmであり、二層分離温度は-50℃以下であった。 製造例3

製造例 1 と同様の方法で、2 - エチルヘキサン酸及びイソノナノールから2 - エチルヘキサン酸イソノニルを得た。得られたエステルの全酸価は0.01 mgKO 15 H/g、水分含量は25 p p m、動粘度は3.4 m m²/s (40℃)、1.1 m m²/s (100℃)、体積固有抵抗は8.0×10¹³Ω・c m であり、二層分離温度は-8℃であった。

製造例4

製造例1と同様の方法で、2-エチルヘキサン酸及び3,5,5-トリメチル20 ヘキサノールから2-エチルヘキサン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)を得た。得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は16ppm、動粘度は3.5mm²/s(40℃)、1.3mm²/s(100℃)、体積固有抵抗は1.0×10¹⁴Ω・cmであり、二層分離温度は-31℃であった。製造例5

25 製造例1と同様の方法で、2-エチルヘキサン酸及び2-エチルヘキサノール

とn-ドデカノールの混合アルコール(モル比で82:18)から混合エステルを得た。得られたエステルの全酸価は0.01 mgKOR/g、水分含量は22 p p m、動粘度は3.1 m m 2/ s (40 $^{\circ}$)、1.2 m m 2/ s (100 $^{\circ}$)、体積固有抵抗は 7.7×10^{13} $\Omega \cdot c$ m であり、二層分離温度は-8 $^{\circ}$ であった。

5 比較製造例1

製造例1の方法に準じてパルミチン酸2-エチルヘキシルを製造した。得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は13ppm、動粘度は8.1mm²/s(40℃)、2.7mm²/s(100℃)、体積固有抵抗は6.2×10¹³Ω・cmであった。一方、二層分離温度を測定したが、該エステルは10-50℃~38℃の測定範囲温度ではフロンとは相溶しなかった。

比較製造例2

製造例1の方法に準じてヤシ油脂肪酸(炭素数8~20の脂肪族直鎖状モノカルボン酸混合物)2-エチルヘキシルを製造した。得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は15ppm、動粘度は5.3mm²/s(40

15 ℃)、1.9 mm²/s (100℃)、体積固有抵抗は5.7×10¹³Ω・c mであった。一方、二層分離温度を測定したが、該エステルは-50℃~38℃ の測定範囲温度ではフロンとは相溶しなかった。

製造例1~2のエステルを用い混合油を調製した。製造例6~14に詳細を示す。

20 製造例 6

製造例1で得られた2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)と、製造例 1の方法に準じて製造したトリメチロールプロパントリ(3,5,5-トリメチ ルヘキサノエート)を重量比で17:83で混合し、混合エステルを得た。次い で、100℃、13.3MPaの減圧条件で5時間脱水を行なった。得られたエ 25 ステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は24ppm、動粘度は15.1m m²/s (40℃)、3.1 mm²/s (100℃)、体積固有抵抗は8.3×10¹³Ω・c mであり、二層分離温度は-32℃であった。

製造例7

製造例1で得られた2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)と、製造例 1の方法に準じて製造したペンタエリスリトールと混合分岐酸(2-エチルヘキサン酸/3,5,5,-トリメチルヘキサン酸=50/50)とのエステルを重量比で33:67で混合し、混合エステルを得た。次いで、100℃、13.3 MPaの減圧条件で5時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は32ppm、動粘度は15.3mm²/s(40℃)、103.3mm²/s(100℃)、体積固有抵抗は3.3×10¹⁴Ω・cmであ

製造例8

り、二層分離温度は-19℃であった。

製造例1で得られた2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)と、フタル酸ジイソデシル(商品名「サンソサイザーDIDP」、新日本理化(株)製)を15 重量比で40:60で混合し、混合エステルを得た。次いで、100℃、13.3MPaの減圧条件で5時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は11ppm、動粘度は10.2mm²/s(40℃)、2.3mm²/s(100℃)であった。

製造例9

20 製造例1で得られた2-エチルへキサン酸(2-エチルへキシル)と、製造例 1の方法に準じて製造した4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(2-エチルヘキシル)を重量比で15:85で混合し、混合エステルを得た。次いで、100℃、13.3MPaの減圧条件で5時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は19ppm、動粘度は11.8mm 25 2/s(40℃)、2.7mm2/s(100℃)、体積固有抵抗は4.7×1

013Ω・cmであり、二層分離温度は6℃であった。

製造例10

製造例11

10 製造例1で得られた2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)と、製造例 1の方法に準じて製造した4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキシル)を重量比で40:60で混合し、混合エステルを 得た。次いで、100℃、13.3MPaの減圧条件で5時間脱水を行なった。 得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は28ppm、動粘度は 9.1mm²/s(40℃)、2.2mm²/s(100℃)、体積固有抵抗は 5.6×10¹³Ω・cmであり、二層分離温度は-12℃であった。

製造例 1 2

製造例2で得られた2-エチルブタン酸(3,5,5-トリメチルへキシル)と、製造例1の方法に準じて製造した1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイ20 ソデシルを重量比で30:70で混合し、混合エステルを得た。次いで、100℃、13.3MPaの減圧条件で5時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は23ppm、動粘度は11.5mm²/s(40℃)、2.7mm²/s(100℃)であった。

製造例13

25 製造例2で得られた2-エチルヘキサン酸(3,5,5-トリメチルヘキシ

製造例 1 4

5

製造例1で得られた2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)と、製造例 1の方法に準じて製造した1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソプチル、

10 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニルを重量比で15:50:35
 で混合し、混合エステルを得た。次いで、100℃、13.3MPaの減圧条件で5時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量は24ppm、動粘度は8.9mm²/s(40℃)、2.3mm²/s(100℃)、体積固有抵抗は6.2×10¹²Ω・cm、二層分離温度は-25℃
 15 であった。

比較製造例3

製造例1の方法に準じてネオペンチルグリコールジ(3, 5, 5-トリメチル ヘキサノエート)を製造した。得られたエステルの全酸価は0. 0 1 mgKOH/g、水 分含量は18ppm、動粘度は12. 9 mm²/s(40℃)、3. 1 mm²/ 20 s(100℃)であった。

比較製造例4

ネオペンチルグリコールジ(2-エチルヘキサノエート)と、ネオペンチルグ リコールジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート)を重量比で40:60で 混合し、混合エステルを得た。次いで、100℃、13.3MPaの減圧条件で 25 5時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は0.01mgKOH/g、水分含量 WO 00/68345 PCT/JP00/02971

64

は17ppm、動粘度は10.2mm²/s (40℃)、2.6mm²/s (100℃)であった。

比較製造例5

ネオペンチルグリコールジ(2-xチルヘキサノエート)と、トリメチロール プロパントリ(2-xチルヘキサノエート)を重量比で35:65で混合し、混合エステルを得た。次いで、100 $\mathbb C$ 、13.3 MPaの減圧条件で5 時間脱水を行なった。得られたエステルの全酸価は0.01 mgKOH/g、水分含量は28 ppm、動粘度は15.6 mm²/s(40 $\mathbb C$)、3.2 mm²/s(100 $\mathbb C$)、 体積固有抵抗は 9.5×10^{13} $\Omega \cdot c$ m、二層分離温度は-50 $\mathbb C$ 以下であっ 10 た。

実施例1~14

製造例 $1\sim14$ で得られたエステルの加水分解安定性を評価した。得られた結果を第1表に示す。

15

比較例 1~5

比較製造例1~5で得られたエステルの加水分解安定性を評価した。得られた 結果を第2表に示す。

20

第1表、製造例のエステルの加水分解安定性

			6	0 時間後	**			4 0	0時間後		
漢例	エステル	全酸価 [meKOH/g]	1	疆	7.113	油の色	全酸価 [mgKOH/g]	競	隐	アルミ	油の色
-	割は面1のエステル	0.08	0	⊲	0	白色	0.23	0	Ø	0	印第
	のエステ		0	△	0	白色	0.51	٥	∇	0	白色
7 6		-	0	□	0	白色	0.58	0	∇	0	白色
o <		-	0	△	0	白佬	0.47	0	۵	0	白色
1 u	のエスチ	-	0	△	0	白色	0.38	0	٥	0	白色
, u		0.22	0	⊲	0	白色	1. 26	۵	٥	0	白色
, ,		0. 28	0	△	0	白色	0.98	۵	٥	0	白色
- a		0.55	0	∣⊲	0	白色	1. 42	٥	٥	0	白色
o	のエステ		0	□	0	白色	0.59	0	٥	0	白色
, t		. .	0	□	0	白色	0.60	0	٥	0	白色
	制造阿110工ステル	0. 13	0	△	0	白色	0.55	0	7	0	白色
- -	2 OIX	0. 1.1	0	△	0	白色	0.62	0	۵	0	白色
	3017	0. 49	0	△	0	白色	1.36	◁	٥	0	白色
2 5	製造例14のエステ	0. 12	0	d	0	印第	0.44	0	٥	0	白色
† -	TAKED'S TOTAL		$\ $								

第2表.比較製造例のエステルの加水分解安定性

			0 0	成開%				4 0	4 0 時間後		
上数			1				全部 佣				
E	エステル	小阪音 [mgKOH/g]	歸	部	7113	油の色	[mgKOH/g]	鼷	隱	アルミ	油の色
								;	<	C	沙林色
-	上 砂製造倒 1のエステル	7.25	×	4	0	淡黄色	14.32	×	4		X X T
-	- A The working						1	;	>	C	兴粹年
٠	中較制造例2のエステル	5.72	×	٥	0	淡斑色	11.54	×	\	>	N X
1									:	(****
,	上は制造阿3のエステル	6.32	×	٥	0	淡黄色	18.22	×	×	0	淡角匠
?		- 1					1	;	,	(沙特色
,	比較制造例 4 のエステル	3, 26	×	٥	0	淡斑色	9. 4.2	×	<	O	NA C
r -			1						:	(4
ת	上岐型浩列5のエステル	0.53	0	٥	0	田田	1.45	4	×		נו
>	ー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・					1					

WO 00/68345 PCT/JP00/02971

67

実施例1~5から明らかなように、本エステルは加水分解安定性が良好で全酸価の上昇が小さく、金属表面の変化はほとんど観られない。また、冷媒相溶性、電気絶縁性にも優れる。又、40℃での動粘度は非常に小さく、冷凍機運転時のエネルギーロスを低減可能であり、省エネルギー化に効果的である。

5 これに対し、比較例1~2に示すように脂肪族直鎖状モノカルボン酸エステルは、加水分解安定性が悪く、冷媒相溶性においても問題がある。

又、実施例6~14においては、本エステルを各種エステルと併用し、40℃における動粘度を10~15 mm²/s に調整した混合油も加水分解安定性が良好であり、低粘度化のための粘度調整剤として用いることが可能であることを示10 す。

一方、比較例3~5に示すようにネオペンチルポリオールの分岐鎖状カルボン 酸エステルは全酸価の上昇が大きく、金属の腐食も大きくなる傾向がみられる。

15

20

請求の範囲

1. 一般式(1)

5

$$R^{1}$$
—CH-C—OR³ (1)

10

[式中、R¹は炭素数 $1\sim1$ 8の直鎖状アルキル基又は炭素数 $3\sim1$ 8の分岐鎖状のアルキル基を表し、R²は水素原子、炭素数 $1\sim1$ 8の直鎖状アルキル基又は炭素数 $3\sim1$ 8の分岐鎖状アルキル基を表す。但し、R¹で表されるアルキル 基の炭素数とR²で表されるアルキル基の炭素数との合計は $2\sim1$ 8 であり、また、R²が水素原子のとき、R¹は分岐鎖状のアルキル基を表す。R³は、炭素数 $1\sim2$ 0の直鎖状アルキル基、炭素数 $3\sim2$ 0の分岐鎖状アルキル基又は炭素数 $3\sim1$ 0のシクロアルキル基を表す。]

で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも 1 20 種を含有することを特徴とする冷凍機用の潤滑油。

- 2. R^1 で表されるアルキル基の炭素数と R^2 で表されるアルキル基の炭素数との合計が $2\sim1$ 3である請求項1に記載の潤滑油。
- 25 3. R³が、炭素数3~12の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基である請求項

2に記載の潤滑油。

R1及びR2が、炭素数1~17の直鎖状アルキル基又は炭素数3~1 8の分岐鎖状アルキル基である請求項1に記載の潤滑油。

5

5. R1及びR2の一方が炭素数1~5の直鎖状アルキル基又は炭素数3~5 の分岐鎖状アルキル基であり、R¹及びR²の他方が炭素数1~17の直鎖状ア ルキル基又は炭素数3~17の分岐鎖状アルキル基である請求項1に記載の潤滑 油。

10

6. 一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエス テルが、一般式(2)

20 「式中、R¹及びR²は請求項1におけると同じである。] で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸と、一般式(3)

$$R^3 - OH$$
 (3)

[式中、R³は請求項1におけると同じである。]

で表される脂肪族一価アルコールとをエステル化反応に供して得られるものであ 25 る請求項1に記載の潤滑油。

- 7. 一般式(2)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸が、イソブタン酸、2ーメチルブタン酸、2ーエチルブタン酸、2ーエチルブタン酸、2ーメチルベンタン酸、2ーメチルベキサン酸、2ーエチルペンタン酸、2,4ージメチルペンタン酸、及び2ーエチルベキサン酸、2ーメチルベプタン酸、2ープロピルペンタン酸、2ーエチルオクタン酸、2ーメチルノナン酸及び2ーペンチルノナン酸よりなる群から選択される少なくとも1種である請求項6に記載の潤滑油。
- 10 8. 一般式 (3) で表される脂肪族一価アルコールが、イソプロパノール、イソプタノール、secーブタノール、シクロヘキサノール、nーヘプタノール、イソヘプタノール、2ーエチルヘキサノール、1ーメチルヘプタノール、イソオクタノール、イソノナノール、3,5,5ートリメチルヘキサノール、2,6ージメチルー4ーヘプタノール、イソデカノール及びイソウンデカノールよりなる15 群から選択される少なくとも1種のアルコールである請求項6に記載の潤滑油。
 - 9. 一般式 (1) で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルが、2-エチルヘキサン酸イソプロピル、2-エチルヘキサン酸イソプチル、2-エチルヘキサン酸(sec-ブチル)、2-エチルヘキサン酸イソペンチル、2-エチルヘキサン酸シクロヘキシル、2-エチルヘキサン酸イソヘプチル、2-エチルヘキサン酸(2-エチルヘキシル)、2-エチルヘキサン酸(1-メチルヘプチル)、2-エチルヘキサン酸イソオクチル、2-エチルペンタン酸イソノニル、2-エチルヘキサン酸(3,5,5-トリメチルヘキシル)、2-エチルヘキサン酸(2,6-ジメチルー4-ヘプチル)、2-エチルヘキサン酸イソテシル、2-エチルヘキサン酸イソファシル、2-エチルヘキサン酸イソ

ロピル)、2-xチルヘキサン酸(n-yチル)、2-xチルヘキサン酸(n-y ペンチル)、2-xチルヘキサン酸(n-x やカン)、2-x チルヘキサン酸(n-x クチル)、2-x チルヘキサン酸(n-x クチル)、2-x チルヘキサン酸(n-y ン酸(n-y ン酸(n-y ンプシル)及び2-x チルヘキサン酸(n-y ンプシル)及び2-x チルヘキサン酸(n-y ンプシル)といる発力に発表している。

- 10. 一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルを2種以上含み、R3で示されるすべてのアルキル基に対する、炭素数1 10 2~20の直鎖状のアルキル基の割合が5モル%~50モル%である請求項1に記載の潤滑油。
- 11. 一般式 (1) で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルが、40℃における動粘度0. 5~15mm²/sを有する請求項1に記 15 載の潤滑油。

12. a)一般式(1)

25 [式中、R」は炭素数1~18の直鎖状アルキル基又は炭素数3~18の分岐鎖

WO 00/68345 PCT/JP00/02971

72

状のアルキル基を表し、R²は水素原子、炭素数 $1\sim18$ の直鎖状アルキル基又は炭素数 $3\sim18$ の分岐鎖状アルキル基を表す。但し、R¹で表されるアルキル基の炭素数とR²で表されるアルキル基の炭素数との合計は $2\sim18$ であり、また、R²が水素原子のとき、R¹は分岐鎖状のアルキル基を表す。R³は炭素数

5 1~20の直鎖状アルキル基、炭素数3~20の分岐鎖状アルキル基又は炭素数 3~10のシクロアルキル基を表す。]

で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも 1 ・種と

- b)i)脂肪酸ポリオールエステル、
- 10 ii)フタル酸エステル、
 - iii)脂環族ジカルボン酸エステル、
 - iv)ポリビニルエーテル、
 - v)炭化水素油及び
 - vi)ポリアルキレングリコール
- 15 からなる群から選択される少なくとも1種

との混合物であって、成分a):成分b)の比が重量比で0.5:99.5~99.

- 5:0.5である混合物を含有することを特徴とする冷凍機用の潤滑油。
- 13.40℃での動粘度4~36mm²/sを有する請求項12に記載の潤滑 20 油。
 - 14. 成分b)が、(i)脂肪酸ポリオールエステル、(iii)脂環族ジカルボン酸エステル及び(iv)ポリビニルエーテルからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項12に記載の潤滑油。

15. 脂肪酸ポリオールエステルが、水酸基を2~6個有する炭素数5~10 の脂肪族多価アルコールと炭素数3~22の直鎖状又は分岐鎖状の飽和又は不飽 和脂肪酸とのフルエステルであり、脂環族ジカルボン酸エステルが一般式(4)

5 COOR⁴ X—A—COOR⁵ (4)

[式中、Aはシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を表す。Xは水素原子又は 10 メチル基を表す。R4及びR5は同一又は異なって、炭素数3~22の直鎖状若 しくは分岐鎖状の飽和又は不飽和の脂肪族一価の炭化水素基を表す。] で表されるものである請求項12に記載の潤滑油。

- 16. (I)請求項1に記載の一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボ 15 ン酸モノアルキルエステル及び(II)冷媒を含有する冷凍機用作動流体組成物。
 - 17. (I)a)請求項1に記載の一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも1種、及び
- b)i)脂肪酸ポリオールエステル、ii)フタル酸エステル、iii)脂環族 ジカルボン酸エステル、iv)ポリビニルエーテル、v)炭化水素油及 びvi)ポリアルキレングリコールからなる群から選択される少なく とも 1 種、および

(11)冷媒

を含有する冷凍機用作動流体組成物。

WO 00/68345 PCT/JP00/02971

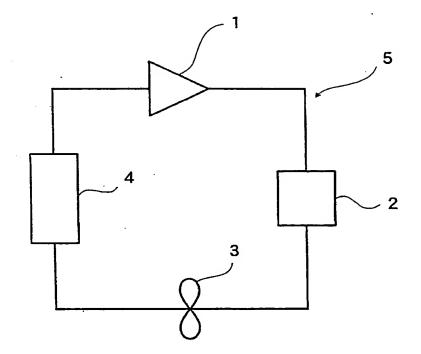
74

- 18. 請求項1~11のいずれかに記載の冷凍機用潤滑油を用いることからなる冷凍機の潤滑方法。
- 19. 請求項12~15のいずれかに記載の冷凍機用潤滑油を用いることから なる冷凍機の潤滑方法。
 - 20. 冷凍機用の潤滑油としての、請求項1~11のいずれかに記載の一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの使用。
- 10 21. 冷凍機用の潤滑油としての、a)請求項1に記載の一般式(1)で表される脂肪族飽和分岐鎖状カルボン酸モノアルキルエステルの少なくとも1種およびb)i)脂肪酸ポリオールエステル、ii)フタル酸エステル、iii)脂環族ジカルボン酸エステル、iv)ポリビニルエーテル、v)炭化水素油及びvi)ポリアルキレングリコールからなる群から選択される少なくとも1種
- 15 を含む混合物の使用。

WO 00/68345 PCT/JP00/02971

1/1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/02971

L CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C10M129/70, C10M40:30	
According to International Patent Classification (IPC) or to both nation	nal classification and IPC
B. FIELDS SEARCHED	
the second delegation system followed by	classification symbols)
Int.Cl ⁷ CloMl01/00-Cl0M177/00, CloN	10:00-80:00
Documentation searched other than minimum documentation to the ex	xtent that such documents are included in the fields searched
Electronic data base consulted during the international search (name CA (STN), REGISTRY (STN)	of data base and, where practicable, search terms used)
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
and indication where and	ropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
X JP, 7-247492, A (Sanken Kako K.)	1-21
Claims; Par. Nos.[0011],[0019], implementation example 4 (Family: none)	
(Family: none)	
Further documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.
Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing	"X" understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive
date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other	step when the document is taken alone "y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be excident to involve an inventive step when the document is
special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 August, 2000 (10.08.00)	22 August, 2000 (22.08.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告	国際出願番号 PCT/JP00/02971
A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))	
Int. Cl' C10M129/70 // C10N4	40:30
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))	
Int. Cl' C10M101/00-C10M17	7/00, C10N10:00-80:00
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの	
国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、	
CA (STN), REGISTRY (STN)	
C. 関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連すると	関連する きは、その関連する箇所の表示
X JP, 7-247492, A (三建作 1995 (26.09.95), 特部 11), (0019), 実施例4(ご	午請求の範囲、段落番号(00
□ C欄の続きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別紙を参照。
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願国際調査を完了した日	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理 論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 国際調査報告の発送日 22.08.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都手仕用区のが開ニエロ4を3号	特許庁審査官(権限のある職員) 4 V 9356 井上 千弥子 中上 1101 内物 3483

THIS PAGE BLANK (USPTO)